

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

*English abstract  
of Document 1)*

(11)Publication number : 2003-043250

(43)Date of publication of application : 13.02.2003

(51)Int.Cl.

G02B 5/30  
B29C 41/24  
C08J 7/02  
G02F 1/1335  
G02F 1/13363  
// B29L 7:00  
C08L 1:00

(21)Application number : 2001-226534

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 26.07.2001

(72)Inventor : HASHIMOTO NARIKAZU

## (54) OPTICAL COMPENSATION SHEET, POLARIZING PLATE AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an optical compensation sheet excellent in adhesive durability.**SOLUTION:** In the optical compensation sheet consisting of a polymer film containing an aromatic compound, the aromatic compound does not concentrate on the film surface in the distribution of the aromatic compound in the film thickness direction and the aromatic compound hardly separates on the film surface even after the lapse of long time. For example, in forming the polymer film with a solution casting method, the optical compensation sheet is obtained by casting an organic solvent containing the polymer and the aromatic compound in an atmosphere where an organic solvent gas concentration is within 2-40%.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-43250

(P2003-43250A)

(43) 公開日 平成15年2月13日 (2003. 2. 13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト (参考)
G 0 2 B 5/30		G 0 2 B 5/30	2 H 0 4 9
B 2 9 C 41/24		B 2 9 C 41/24	2 H 0 9 1
C 0 8 J 7/02	C E P	C 0 8 J 7/02	C E P A 4 F 0 7 3
G 0 2 F 1/1335	5 1 0	G 0 2 F 1/1335	5 1 0 4 F 2 0 5
1/13363		1/13363	
審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 25 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-226534(P2001-226534)

(22) 出願日 平成13年7月26日 (2001. 7. 26)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 橋本 斉和

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100074675

弁理士 柳川 泰男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学補償シート、偏光板、および液晶表示装置

(57) 【要約】

【課題】 接着耐久性に優れた光学補償シートを提供すること。

【解決手段】 芳香族化合物を含むポリマーフイルムからなる光学補償シートであって、芳香族化合物のフイルムの厚み方向の分布において、芳香族化合物がフイルムの表面に集中せず、そして芳香族化合物が長時間経過後にもフイルムの表面に析出し難い光学補償シート。該光学補償シートは、例えば、溶液流延法によるポリマーフイルムの形成において、有機溶媒ガス濃度が2乃至40%の範囲にある雰囲気において、ポリマーと芳香族化合物とを含む有機溶媒溶液を流延することで得られる。

Document 1)

JP-A-2003-43250

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 C、H、Oをポリマー骨格に含むポリマー、および該ポリマーに対して0.5乃至15質量%の範囲内において、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物を含むポリマーフィルムからなり、ポリマーフィルムの厚み方向のレターデーション値が、70乃至400nmの範囲にあり、該ポリマーフィルムについて下記のように定義される $\Delta M(X)$ もしくは $\Delta M(O)$ が、5%以下であることを特徴とする光学補償シート：

(1) 芳香族化合物が、C、H、O以外の異種元素Xを含む場合；

1)  $\Delta M(X) = M(X)a - M(X)b$ であり；

2)  $M(X)b$ は、次式で定義される；

$$M(X)b = 100 \times A(X) / \{A(C) \times I(X) \times n(X)\}$$

【式中、 $A(X)$ は、ポリマーフィルム表面のXPS測定で得られる異種元素Xに対応するピークの面積を表し（但し、異種元素が二種以上存在する場合には、ピーク面積が大きい方の異種元素を基準にする）； $A(C)$ は、C1sに対応するピークの面積を表し； $I(X)$ は、異種元素Xのイオン化断面面積を表し；そして $n(X)$ は、上記芳香族化合物一分子に含まれる異種元素Xの数を表す】

3)  $M(X)a$ は、 $M(X)b$ の測定に供したポリマーフィルムと同一のポリマーフィルムの表面を、以下のよう処理した後に、直ちにXPS測定すること以外は、 $M(X)b$ と同様に定義される；

a) ポリマーフィルムを5cm角に切り出し、温度25℃、相対湿度60%の環境において3時間以上調湿する；

b) 直径3cm、高さ5cmであるガラス瓶に、メタノールを、液面の高さが5mmとなるように入れた後に蓋をして十分に攪拌し、ガラス瓶の内部にメタノール蒸気を充填させる；

c) ガラス瓶の蓋を開けて、瓶の口の上に、切り出したポリマーフィルム、5cm角のガラス板、質量50gの錘を順に置き、温度25℃の環境に5分間放置して、ポリマーフィルムの表面をメタノール蒸気に接触させる；

d) ポリマーフィルムを瓶から取り外してXPS測定用のポリマーフィルムとする；

(2) 芳香族化合物が、異種元素を含まない場合；

4)  $\Delta M(O) = M(O)a - M(O)b$ の絶対値であり；

5)  $M(O)b$ は、次式で定義される；

$$M(O)b = 100 \times A(O) / \{A(C) \times I(O) \times n(O)\}$$

【式中、 $A(O)$ は、ポリマーフィルム表面のXPS測定で得られるO1sに対応するピークの面積を表し； $A(C)$ は、C1sに対応するピークの面積を表し； $I(O)$ は、酸素のイオン化断面面積を表し；そして $n$

(O)は、ポリマーフィルムを形成する主成分のモノマー残基に含まれる酸素原子の数を表す】

6)  $M(O)a$ は、 $M(O)b$ の測定に供したポリマーフィルムと同一のポリマーフィルムの表面を、前記のa)～d)と同様に処理した後に、直ちにXPS測定すること以外は、 $M(O)b$ と同様に定義される。

【請求項2】 ポリマー、および該ポリマーに対して0.5乃至15質量%の範囲内において、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物を含むポリマーフィルムからなり、ポリマーフィルムの厚み方向のレターデーション値が、70乃至400nmの範囲にあり、そしてポリマーフィルムの表面における芳香族化合物の存在量の、当該表面から20μmの位置における芳香族化合物の存在量に対する比が、0.5乃至2.0倍の範囲にあることを特徴とする光学補償シート

【請求項3】 ポリマーフィルムの面内におけるレターデーション値が、20乃至70nmの範囲にあることを特徴とする請求項1もしくは2に記載の光学補償シート。

20 【請求項4】 ポリマーが、酢化度が59.0乃至61.5%の範囲にあるセルロースアセテートであることを特徴とする請求項1もしくは2に記載の光学補償シート。

【請求項5】 芳香族化合物が、少なくとも一つの1,3,5-トリアジン環を有することを特徴とする請求項1もしくは2に記載の光学補償シート。

30 【請求項6】 ポリマー、および該ポリマーに対して0.5乃至15質量%の範囲において、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物を含む有機溶媒溶液を、有機溶媒のガス濃度が2乃至40%の範囲にある雰囲気下において仮支持体上に流延して流延膜を形成する工程を含む光学補償シートの製造方法。

【請求項7】 有機溶媒溶液を流延する工程に次いで、流延膜の残留溶媒量が10乃至50質量%の範囲となるまで乾燥した後に仮支持体から流延膜を剥ぎ取る工程、次いで流延膜の温度を80乃至180℃の範囲にし、流延膜の幅を10乃至40%の範囲で広げながら乾燥する工程を含む請求項6に記載の光学補償シートの製造法。

40 【請求項8】 有機溶媒溶液に含有する水分が2質量%以下にあることを特徴とする請求項6に記載の光学補償シートの製造法。

【請求項9】 偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる偏光板であって、透明保護膜の一方が、請求項1乃至5のうちのいずれかの項に記載の光学補償シートであり、さらに該光学補償シートが、光学補償シートの遅相軸の平均方向と偏光膜の透過軸となす角度の絶対値が3°以下になるように配置されていることを特徴とする偏光板。

50 【請求項10】 液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなり、偏光板が偏光膜およびその両側

に配置された二枚の透明保護膜からなる液晶表示装置であって、液晶セルと偏光膜との間に配置される二枚の透明保護膜の一方が、請求項1乃至5のうちのいずれかの項に記載の光学補償シートであり、さらに該光学補償シートが、光学補償シートの遅相軸の平均方向と、光学補償シートに隣接する偏光膜の透過軸とのなす角度の絶対値が3°以下になるように配置されていることを特徴とする液晶表示装置。

【請求項11】 液晶セルが、VAモード、TNモードまたはn-ASMモードの液晶セルである請求項10に記載の液晶表示装置。

【請求項12】 液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなり、偏光板が偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる液晶表示装置であって、液晶セルと偏光膜との間に配置される二枚の透明保護膜のそれぞれが、請求項1乃至5のうちのいずれかの項に記載の光学補償シートであり、さらに、それぞれの光学補償シートが、光学補償シートの遅相軸の平均方向と、該光学補償シートに隣接する偏光膜の透過軸とのなす角度の絶対値の和が3°以下になるように配置されていることを特徴とする液晶表示装置。

【請求項13】 液晶セルが、VAモード、TNモードまたはn-ASMモードの液晶セルである請求項12に記載の液晶表示装置。

【請求項14】 請求項1乃至5のうちのいずれかの項に記載の光学補償シートの表面に、さらに配向状態にある円盤状化合物を含む光学異方性層が設けられていることを特徴とする光学補償シート。

【請求項15】 偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる偏光板であって、透明保護膜の一方が請求項14に記載の光学補償シートであることを特徴とする偏光板。

【請求項16】 ベンド配向モードの液晶セルおよび液晶セルの両側に配置された一対の偏光板からなる液晶表示装置であって、該偏光板のそれぞれが、請求項15に記載の偏光板であることを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光学補償シート、およびそれを用いた偏光板と液晶表示装置とに関する。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】光学フィルムには、様々な素材のポリマーフィルムが使用されている。セルロースアセテートフィルムは、他のポリマーフィルムと比較して、光学的等方性が高い（レターデーション値が低い）との特徴がある。従って、光学的等方性が要求される用途、例えば偏光板の保護フィルムには、セルロースアセテートフィルムを用いることが普通である。液晶表示装置の光学補償シート（位相差フィルム）には、逆に高い光学的異方性（高いレターデーション値）が要求さ

れる。従って、光学補償シートには、ポリカーボネートフィルムやポリスルホンフィルムのようなレターデーション値が高い合成ポリマーフィルムを用いることが普通である。このように、要求される光学的特性の違いにより、ポリマーフィルムを形成する素材を選定することが一般的である。

【0003】ポリマーフィルムの素材によらず、ポリマーフィルムの光学特性を、添加剤により調節することも知られている。欧州特許0911656A2号明細書には、従来の一般的な原則を覆して、光学的異方性が要求される用途にも使用できる高いレターデーション値を有するセルロースアセテートフィルムが開示されている。同明細書には、セルロースアセテートフィルムのレターデーション値を調節するために、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物（レターデーション上昇剤）をフィルムに添加している。このようなレターデーション上昇剤を用いることで、液晶表示装置の表示特性を改善するための光学補償シートとして、様々な素材のポリマーフィルムを用いることができるようになる。そして光学補償シートは、液晶セルなどと粘着剤（もしくは接着剤）により貼り合わされて用いられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】レターデーション上昇剤の添加された光学補償シートを備えた液晶表示装置を長時間使用した場合に、光学補償シートと液晶セルなどとの間に接着不良を生じる場合がある。本発明の目的は、液晶セルなどとの接着耐久性に優れた光学補償シートを提供することにある。本発明の目的はまた、接着耐久性に優れた光学補償シートを利用することで、耐久性に優れた偏光板および液晶表示装置を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者の研究の結果、液晶表示装置を長時間使用した時に生じる光学補償シートの接着不良は、光学補償シートとして用いるポリマーフィルムの表面に、低分子量のレターデーション上昇剤（芳香族化合物）が徐々に析出することが原因であることがわかった。そして、レターデーション上昇剤の、ポリマーフィルム厚み方向における存在量の分布を詳細に調べた。その結果、フィルムの内部には、所定の光学特性を実現するために必要な量のレターデーション上昇剤がほぼ均一に存在しているが、フィルムの表面近傍においては、レターデーション上昇剤が特に集中して存在していることがわかった。そして、このようなフィルムの表面近傍に集中したレターデーション上昇剤が、光学補償シートの接着耐久性を低下させる原因となることが分かった。そして、液晶表示装置を長時間使用した時に生じる接着不良を防止するためには、ポリマーフィルムの表面をメタノールに接触させるような過酷な加速試験をした場合でも、レターデーション上昇剤がフィルムの表

面に析出しないことが必要であることがわかった。

【0006】本発明は、C、H、Oをポリマー骨格に含むポリマー、および該ポリマーに対して0.5乃至15質量%の範囲内において、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物（本明細書にて、単に芳香族化合物ということもある）を含むポリマーフィルムからなり、ポリマーフィルムの厚み方向のレターデーション値が、70乃至400nmの範囲にあり、該ポリマーフィルムについて下記のように定義される $\Delta M(X)$ もしくは $\Delta M(O)$ が、5%以下であることを特徴とする光学補償シートにある。

【0007】(1) 芳香族化合物が、C、H、O以外の異種元素Xを含む場合

1)  $\Delta M(X) = M(X) a - M(X) b$ である。

2)  $M(X) b$ は、次式で定義される。

$$M(X) b = 100 \times A(X) / \{A(C) \times I(X) \times n(X)\}$$

〔式中、 $A(X)$ は、ポリマーフィルム表面のXPS測定で得られる異種元素Xに対応するピークの面積を表し（但し、異種元素が二種以上存在する場合には、ピーク面積が大きい方の異種元素を基準にする）； $A(C)$ は、C1sに対応するピークの面積を表し； $I(X)$ は、異種元素Xのイオン化断面積を表し；そして $n(X)$ は、上記芳香族化合物一分子に含まれる異種元素Xの数を表す。〕なお、各元素のイオン化断面積の値については、通常、XPS測定装置の取扱い説明書中に記載があり、その値を用いることができる。イオン化断面積の値としては、例えば、ESPAC760型ESCAデータ処理システム取扱い説明書中の表に記載の値を用いることができる。

3)  $M(X) a$ は、 $M(X) b$ の測定に供したポリマーフィルムと同一のポリマーフィルムの表面を、以下のように処理した後に、直ちにXPS測定すること以外は、 $M(X) b$ と同様に定義される。

a) ポリマーフィルムを5cm角に切り出し、温度25℃、相対湿度60%の環境において3時間以上調湿する。

b) 直径3cm、高さ5cmのガラス瓶に、メタノールを、液面の高さが5mmとなるように入れた後に蓋をして十分に攪拌し、ガラス瓶の内部にメタノール蒸気を充填させる。なお、前記の、ガラス瓶の直径および高さは、内寸を意味する。また、液面の高さは、瓶の内部の底から液面までの距離を意味する。

c) ガラス瓶の蓋を開けて、瓶の口の上に、切り出したポリマーフィルム、5cm角のガラス板、質量50gの錘を順に置き、温度25℃の環境に5分間放置して、ポリマーフィルムの表面をメタノール蒸気に接触させる。

d) ポリマーフィルムを瓶から取り外してXPS測定用のポリマーフィルムとする。

【0008】(2) 芳香族化合物が、異種元素を含まな

い場合

4)  $\Delta M(O) = M(O) a - M(O) b$ の絶対値である。

5)  $M(O) b$ は、次式で定義される。

$$M(O) b = 100 \times A(O) / \{A(C) \times I(O) \times n(O)\}$$

〔式中、 $A(O)$ は、ポリマーフィルム表面のXPS測定で得られるO1sに対応するピークの面積を表し； $A(C)$ は、C1sに対応するピークの面積を表し； $I(O)$ は、酸素のイオン化断面積を表し；そして $n(O)$ は、ポリマーフィルムを形成する主成分のモノマー残基に含まれる酸素原子の数を表す。〕

6)  $M(O) a$ は、 $M(O) b$ の測定に供したポリマーフィルムと同一のポリマーフィルムの表面を、前記のa)～d)と同様に処理した後に、直ちにXPS測定すること以外は、 $M(O) b$ と同様に定義される。

【0009】本発明はまた、ポリマー、および該ポリマーに対して0.5乃至15質量%の範囲内において、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物を含むポリマーフィルムからなり、ポリマーフィルムの厚み方向のレターデーション値が、70乃至400nmの範囲にあり、そしてポリマーフィルムの表面における芳香族化合物の存在量の、当該表面から20μmの位置における芳香族化合物の存在量に対する比が、0.5乃至2.0倍の範囲にあることを特徴とする光学補償シートにもある。

【0010】上記のように規定される二つの本発明の光学補償シートの好ましい態様は、以下の通りである。

(1) ポリマーフィルムの面内におけるレターデーション値が、20乃至70nmの範囲にある。

(2) ポリマーが、酢化度が59.0乃至61.5%の範囲にあるセルロースアセテートである。

(3) 芳香族化合物が、少なくとも一つの1,3,5-トリアジン環を有する。

【0011】本発明はまた、ポリマー、および該ポリマーに対して0.5乃至15質量%の範囲において、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物を含む有機溶媒溶液を、有機溶媒のガス濃度が2乃至40%の範囲にある雰囲気下において仮支持体上に流延して流延膜を形成する工程を含む光学補償シートの製造方法にもある。本発明の光学補償シートの製造方法の好ましい態様は、下記の通りである。

(1) 有機溶媒溶液を流延する工程に次いで、流延膜の残留溶媒量が10乃至50質量%の範囲となるまで乾燥した後に仮支持体から流延膜を剥ぎ取る工程、次いで流延膜の温度を80乃至180℃の範囲にし、流延膜の幅を10乃至40%の範囲で広げながら乾燥する工程を含む。

(2) 有機溶媒溶液に含有する水分が2質量%以下にある。

【0012】本発明はまた、偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる偏光板であって、透明保護膜の一方が、前記の本発明の光学補償シートであり、さらに該光学補償シートが、光学補償シートの遅相軸の平均方向と偏光膜の透過軸とのなす角度の絶対値が $3^\circ$ 以下になるように配置されていることを特徴とする偏光板にもある。

【0013】本発明はまた、液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなり、偏光板が偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる液晶表示装置であって、液晶セルと偏光膜との間に配置される二枚の透明保護膜の一方が、前記の本発明の光学補償シートであり、さらに該光学補償シートが、光学補償シートの遅相軸の平均方向と、光学補償シートに隣接する偏光膜の透過軸とのなす角度の絶対値が $3^\circ$ 以下になるように配置されていることを特徴とする液晶表示装置にもある。当該本発明の液晶表示装置においては、液晶セルが、VAモード、TNモードまたはn-ASMモードの液晶セルであることが好ましい。

【0014】本発明はまた、液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなり、偏光板が偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる液晶表示装置であって、液晶セルと偏光膜との間に配置される二枚の透明保護膜のそれぞれが、前記の本発明の光学補償シートであり、さらに、それぞれの光学補償シートが、光学補償シートの遅相軸の平均方向と、該光学補償シートに隣接する偏光膜の透過軸とのなす角度の絶対値の和が $3^\circ$ 以下になるように配置されていることを特徴とする液晶表示装置にもある。当該本発明の液晶表示装置においては、液晶セルが、VAモード、TNモードまたはn-ASMモードの液晶セルであることが好ましい。

【0015】本発明はまた、前記の本発明の光学補償シートの表面に、さらに配向状態にある円盤状化合物を含む光学異方性層が設けられていることを特徴とする光学補償シートにもある。さらに本発明はまた、偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる偏光板であって、透明保護膜の一方が光学異方性層を有する本発明の光学補償シートであることを特徴とする偏光板にもある。さらにまた本発明は、ベンド配向モードの液晶セルおよび液晶セルの両側に配置された一対の偏光板からなる液晶表示装置であって、該偏光板のそれぞれが、光学異方性層を有する本発明の光学補償シートを用いた偏光板であることを特徴とする液晶表示装置にもある。

【0016】

【発明の効果】本発明の光学補償シートは、レターデーション上昇剤の添加されたポリマーフィルムからなる。本発明の光学補償シートは、レターデーション上昇剤を添加することにより、液晶セルを光学的に補償する優れ

た光学特性を有し、そしてフィルム表面近傍のレターデーション上昇剤の分布を調節することにより、レターデーション上昇剤の表面への析出が抑えられ、優れた接着耐久性を有する。本発明の光学補償シートを用いることにより、耐久性に優れた偏光板および液晶表示装置を提供することができる。

【0017】

【発明の実施の形態】光学補償シートとして用いるポリマーフィルムには、ポリマーフィルムを光学的に異方性とするために、レターデーション上昇剤が添加される。レターデーション上昇剤としては、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物を用いる。このようなレターデーション上昇剤は、低分子量の化合物であることが普通である。本発明者は、ポリマーフィルムの内部に添加されたレターデーション上昇剤の存在量の分布を詳細に調べた。その結果、ポリマーフィルムの内部には、所定の光学特性を実現するために必要な量のレターデーション上昇剤がほぼ均一に存在しているが、フィルムの表面近傍においては、レターデーション上昇剤が特に集中して存在していることがわかった。このようにレターデーション上昇剤がフィルムの表面に集中すると、時間の経過とともに、レターデーション上昇剤がフィルムの表面に析出し易いこともわかった。

【0018】ポリマーフィルムは、溶液流延法により形成される。溶液流延法を用いる場合、ポリマーフィルムは、ポリマーとレターデーション上昇剤を含む有機溶媒溶液（一般に、ドープと呼ばれている）を仮支持体の上に流延して流延膜を形成し、流延膜に含まれる有機溶媒を乾燥することにより形成される。この流延膜を乾燥する工程において、有機溶媒は、流延膜の表面に向かって移動して蒸発する。ドープにレターデーション上昇剤が均一に溶解するように、レターデーション上昇剤には、有機溶媒と相溶性（親和性）が高いものを選定することが一般的である。このため、流延膜を乾燥する工程において、レターデーション上昇剤は、有機溶媒とともに流延膜の表面まで到達するが、蒸発することはできない。このため、レターデーション上昇剤が、流延膜の乾燥工程で表面近傍に集中して、ポリマーフィルムの表面近傍におけるレターデーション上昇剤の存在量が多くなり易い。そして液晶表示装置を長期間使用したり、高温下で使用した場合に、ポリマーフィルム（光学補償シート）の表面近傍に存在するレターデーション上昇剤が、時間の経過とともにフィルムの表面に徐々に析出して接着不良の原因となることがわかった。

【0019】通常、このような低分子化合物の析出を短時間でシミュレートするために、ポリマーフィルムの表面をエーテル蒸気に接触させて、低分子化合物を表面に析出させる加速試験方法（以下、エーテル法と記載する）が用いられる。しかし、光学補償シートの接着耐久性は、ポリマーフィルムの極々表面（数分子層）におけ

る、微量なレターデーション上昇剤の存在量に左右されるため、エタノールを用いた加速試験方法では、光学補償シートの接着耐久性の評価方法としては不十分である。従って、光学補償シートの接着耐久性の評価には、フィルムに含まれるレターデーション上昇剤を、さらに強力に析出させる加速試験方法が必要である。

【0020】本発明では、ポリマーフィルム（光学補償シート）の表面をメタノール蒸気に接触させる加速試験方法（以下、メタノール蒸気抽出法と記載する）により、光学補償シートの接着耐久性を評価する。このメタノール蒸気抽出法により、ポリマーフィルムに含まれるレターデーション上昇剤を、エーテル法に比べて10倍程度の量で析出させることができる。即ち、光学補償シートの接着耐久性を評価する方法としては、メタノール蒸気抽出法は、エーテル法より10倍程度過酷な加速試験方法であることがわかる。

【0021】以下に、メタノール蒸気抽出法による光学補償シートの接着耐久性の評価方法を、順を追って説明する。本発明においては、光学補償シート（ポリマーフィルム）に添加するレターデーション上昇剤（少なくとも二つの芳香環を含む芳香族化合物）が、C、H、O以外の異種元素を含む場合と、含まない場合とにおいて、下記のように定義される $\Delta M(X)$ もしくは $\Delta M(O)$ の値を用いて光学補償シートの接着耐久性を評価する。

【0022】(1) レターデーション上昇剤が、C、H、O以外の異種元素Xを含む場合  
1)  $\Delta M(X) = M(X) a - M(X) b$ である。 $\Delta M(X)$ の値は、光学補償シートの接着耐久性の良否を示す。

【0023】2)  $M(X) b$ は、次式で定義される。  
 $M(X) b = 100 \times A(X) / \{A(C) \times I(X) \times n(X)\}$   
式中、 $A(X)$ は、ポリマーフィルム表面のXPS測定で得られる異種元素Xに対応するピークの面積を表し（但し、異種元素が二種以上存在する場合には、ピーク面積が大きい方の異種元素を基準にする）； $A(C)$ は、C1sに対応するピークの面積を表し； $I(X)$ は、異種元素Xのイオン化断面積を表し；そして $n(X)$ は、上記芳香族化合物一分子に含まれる異種元素Xの数を表す。

【0024】なお、 $A(X)$ は、異種元素Xに対応するピークの両側の平坦部を結んだベースライン上に、ピークが形成する面積（単位： $eV \cdot cps$ ）を意味する。また、 $A(C)$ は、C1sに対応するピークについて、 $A(X)$ と同様して求めたピークの面積を意味する。

【0025】3)  $M(X) a$ は、 $M(X) b$ の測定に供したポリマーフィルムと同一のポリマーフィルムの表面を、以下のように処理した後に、直ちにXPS測定すること以外は、 $M(X) b$ と同様に定義される。

【0026】a) ポリマーフィルム（光学補償シート）

を5cm角に切り出し、温度25℃、相対湿度60%の環境において3時間以上調湿する。

b) 直径3cm、高さ5cmのガラス瓶に、メタノールを、液面の高さが5mmになるように入れた後に蓋をして十分攪拌し、ガラス瓶の内部にメタノール蒸気を充満させる。

c) ガラス瓶の蓋をあけて、瓶の口の上に、切り出したポリマーフィルム、5cm角のガラス板、質量50gの錘を順に置き、温度25℃の環境に5分間放置して、ポリマーフィルムの表面をメタノール蒸気に接触させる。  
d) ポリマーフィルムをガラス瓶から取り外してXPS測定用のポリマーフィルムとする。

【0027】 $\Delta M(X)$ は、フィルム表面において、レターデーション上昇剤の有する特異元素と炭素の存在量の比が、フィルム表面をメタノール蒸気に接触させることで変化する量を意味する。即ち、 $\Delta M(X)$ の値により、フィルム表面におけるレターデーション上昇剤の存在量の変化（接着耐久性の良否）を評価することができる。

【0028】(2) 芳香族化合物が、異種元素を含まない場合

4)  $\Delta M(O) = M(O) a - M(O) b$ の絶対値である。

5)  $M(O) b$ は、次式で定義される。

$M(O) b = 100 \times A(O) / \{A(C) \times I(O) \times n(O)\}$

式中、 $A(O)$ は、ポリマーフィルム表面のXPS測定で得られるO1sに対応するピークの面積を表し； $A(C)$ は、C1sに対応するピークの面積を表し； $I(O)$ は、酸素のイオン化断面積を表し；そして $n(O)$ は、ポリマーフィルムを形成する主成分のモノマー残基に含まれる酸素原子の数を表す。なお、 $A(O)$ は、O1sに対応するピークの両側の平坦部を結んだベースライン上に、ピークが形成する面積（単位： $eV \cdot cps$ ）を意味する。

【0029】6)  $M(O) a$ は、 $M(O) b$ の測定に供したポリマーフィルムと同一のポリマーフィルムの表面を、前記のa)～d)と同様に処理した後に、直ちにXPS測定すること以外は、 $M(O) b$ と同様に定義される。

【0030】 $\Delta M(O)$ は、フィルム表面において、ポリマーフィルムの主要成分である酸素と炭素の存在量の比が、フィルム表面をメタノール蒸気に接触させることで変化する量を意味する。即ち、 $\Delta M(O)$ の値により、フィルム表面におけるレターデーション上昇剤の存在量の変化（接着耐久性の良否）を評価することができる。

【0031】本明細書において、以下 $\Delta M(X)$ および $\Delta M(O)$ を、メタノール蒸気抽出量と記載する。本発明のポリマーフィルムのメタノール蒸気抽出量は5%以



下であり、4%以下であることがより好ましく、3%以下であることがさらに好ましい。

【0032】ポリマーフィルムにこのような特性を持たせるには、ポリマーフィルムの表面近傍におけるレターデーション上昇剤の存在量を調節することがポイントである。本発明の光学補償シートを形成するポリマーフィルムにおいて、表面におけるレターデーション上昇剤（芳香族化合物）の存在量の、当該表面から20μmの位置におけるレターデーション上昇剤の存在量に対する比は、0.5乃至2.0倍の範囲にある。このレターデーション上昇剤の存在量の比は、0.7乃至1.7倍の範囲にあることがより好ましく、0.8乃至1.5倍の範囲にあることがさらに好ましい。これは、ポリマーフィルムの表面から20μm程度までに存在するレターデーション上昇剤が、光学補償シートの接着不良に影響を及ぼすためである。

【0033】さらに、ポリマーフィルムは、以下の光学的特性(R<sub>th</sub>、R<sub>e</sub>)を満足する。下記式(I)により定義されるポリマーフィルムの厚み方向のレターデーション値(R<sub>th</sub>)は、70乃至400nmの範囲にある。R<sub>th</sub>は、100乃至300nmの範囲にあることがより好ましく、150乃至250nmの範囲にあることがさらに好ましい。

$$(I) \quad R_{th} = \{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$$

【式中、n<sub>x</sub>は、フィルム面内の遅相軸方向の屈折率であり；n<sub>y</sub>は、フィルム面内の進相軸方向の屈折率であり；n<sub>z</sub>は、フィルムの厚み方向の屈折率であり；そして、dは、フィルムの厚さである。】

【0034】下記式(II)により定義されるポリマーフィルムの面内におけるレターデーション値(R<sub>e</sub>)は、20乃至70nmの範囲にあることが好ましく、25乃至60nmの範囲にあることがより好ましく、30乃至55nmの範囲にあることがさらに好ましい。

$$(II) \quad R_e = (n_x - n_y) \times d$$

【(II)式中の、n<sub>x</sub>、n<sub>y</sub>、dは、(I)式と同じである。】

【0035】以上のような特性を示す光学補償シートの製造方法については、後に詳しく記載するが、光学補償シートの接着耐久性を改善するポイントとなるのは、以下の3点にある。光学補償シートの接着耐久性を改善するためには、下記の(1)、(2)の方法によっても十分な効果が得られるが、さらに下記の(3)の方法を実施するとより好ましい効果が得られる。

【0036】(1)ポリマーフィルムを溶液流延法により形成する際、有機溶媒のガス濃度が2乃至40%の範囲にある雰囲気下において、ドーブ（ポリマーおよびレターデーション上昇剤を含む有機溶媒溶液）を、仮支持体（バンドもしくはドラム）に流延して流延膜を形成する。これにより、流延膜の表面近傍のみが急速に乾燥することにより生じる、レターデーション上昇剤の表面へ

の集中を防止することができる。

【0037】(2)含有する水分が2質量%以下であるドーブを流延する。ドーブから有機溶媒が蒸発する際に、蒸気圧の小さい水分は蒸発し難く、流延膜の表面近傍に集中する。そしてレターデーション上昇剤は水に溶解しないため、流延膜の表面近傍に集中し易くなる。従って、ドーブに含まれる水分量を少なくすることで、ポリマーフィルムの表面にレターデーション上昇剤が集中することを防止できる。

【0038】(3)ドーブを流延する工程に次いで、流延膜の残留溶媒量が10乃至50質量%の範囲となるまで乾燥した後に仮支持体（バンドもしくはドラム）から流延膜を剥き取り、次いで流延膜の温度を80乃至180℃の範囲にし、流延膜の幅を10乃至40%の範囲で広げながら乾燥する。流延膜を延伸することにより、（流延膜の内部から）新たな表面が現れ、表面に集中したレターデーション上昇剤が拡散される。延伸の際に、流延膜の残留溶媒量を上記のような高い値の範囲とすることで、延伸の際にレターデーション上昇剤を動き易くする。さらに、新たな表面が現れることにより、流延膜の乾燥時間を短くすることができ、ポリマーフィルムの製膜速度を上げることができる。

【0039】【ポリマー】本発明のポリマーフィルムに用いるポリマーは、C、H、Oをポリマー骨格に含んでいる。ポリマーの例としては、セルロース系ポリマー、ポリカーボネート系ポリマー、ノルボルネン系ポリマーなどが挙げられる。ポリマーとしては、セルロース系ポリマーおよびポリカーボネート系ポリマーが好ましい。セルロース系ポリマーとしては、セルロースエステルが好ましく、セルロースアセテートがより好ましい。

【0040】セルロースアセテートは、セルロースの有する3つのOH基の一部あるいは全部をアセテート基でエステル化（置換）したものである。セルロースアセテートの置換度（アセチル化度）は、2.4乃至2.9の範囲にあることが好ましく、2.5乃至2.85の範囲にあることがより好ましく、2.6乃至2.8の範囲にあることがさらに好ましい。セルロースアセテートは、置換度の異なるものをブレンドして用いてもよく、この場合、酢化度の混合比を掛け合わせた平均置換度が、上記の規定範囲内にあればよい。

【0041】セルロースアセテートの酢化度は、59.0乃至61.5%の範囲にあることが好ましい。酢化度とは、セルロース単位質量当たりの結合酢酸量を意味する。酢化度は、ASTM：D-817-91（セルロースアセテート等の試験法）におけるアセチル化度の測定および計算に従う。

【0042】セルロースアセテートの重合度（粘度平均）は、200乃至700の範囲にあることが好ましく、250乃至550の範囲にあることがより好ましく、250乃至350の範囲にあることがさらに好まし



い。粘度平均重合度は、オストワルド粘度計で測定されたセルロースアシレートの固有粘度 $[\eta]$ から、下記式により求められる。

$$DP = [\eta] / K_m$$

(式中、DPは、粘度平均重合度、 $K_m$ は、定数 $6 \times 10^{-4}$ を意味する。)

【0043】さらに、セルロースアセテートは、未使用(バージン)フレークだけをもちいてもよいが、予め製膜したセルロースアセテートフィルムの屑を、3乃至95質量%の範囲で、より好ましくは6乃至80質量%の範囲で、さらに好ましくは10乃至70質量%の範囲で混合して用いることが好ましい。

【0044】[レターデーション上昇剤]ポリマーフィルムのレターデーション値( $R_{th}$ および $R_e$ )を調節するため、レターデーション上昇剤を添加する。レターデーション上昇剤は、ポリマー100質量部に対して、0.5乃至15質量部の範囲で使用することが好ましく、1乃至12質量部の範囲で使用することがより好ましく、2乃至10質量部の範囲で使用することがさらに好ましい。二種類以上のレターデーション上昇剤を併用してもよい。

【0045】レターデーション上昇剤は、230乃至360nmの範囲の波長領域に最大吸収波長を有することが好ましい。また、レターデーション上昇剤は、可視領域に実質的に吸収を有していないことが好ましい。レターデーション上昇剤としては、少なくとも二つの「芳香族環」を有する芳香族化合物を用いることが好ましい。レターデーション上昇剤が有する芳香族環の数は、2乃至20の範囲にあることが好ましく、2乃至12の範囲にあることがより好ましく、2乃至6の範囲にあることが最も好ましい。この「芳香族環」は、芳香族炭化水素環に加えて芳香族性ヘテロ環を含む。

【0046】芳香族炭化水素環は、6員環(即ち、ベンゼン環)であることが特に好ましい。芳香族性ヘテロ環は、一般に不飽和ヘテロ環であり、5員環、6員環または7員環であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましい。芳香族性ヘテロ環は、一般に最多の二重結合を有する。ヘテロ環が有するヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子が好ましく、窒素原子が特に好ましい。芳香族性ヘテロ環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フラザン環、トリアゾール環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環および1, 3, 5-トリアジン環が含まれる。芳香族環としては、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環および1, 3, 5-トリアジン環が好ましい。

【0047】このようなレターデーション上昇剤には、下記の(イ)板状化合物、および(ロ)棒状化合物のいずれを用いても良い。これらは単独で用いても、混合して用いても良い。

【0048】(イ)板状化合物

板状化合物は、二つ以上の芳香族環を有するが、これらの二つの芳香族環の結合関係は、(a)縮合環を形成する場合、(b)単結合で直結する場合、および(c)連結基を介して結合する場合に分類できる(芳香族環のため、スピロ結合は形成できない)が、結合関係は(a)~(c)のいずれであってもよい。

【0049】(a)の縮合環(二つ以上の芳香族環の縮合環)の例には、インデン環、ナフタレン環、アズレン環、フルオレン環、フェナントレン環、アントラセン環、アセナフチレン環、ピフェニレン環、ナフタセン環、ピレン環、インドール環、イソインドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドリジン環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、プリン環、インダゾール環、クロメン環、キノリン環、イソキノリン環、キノリジン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノキサリン環、フタラジン環、プテリジン環、カルバゾール環、アクリジン環、フェナントリジン環、キサンテン環、フェナジン環、フェノチアジン環、フェノキサチイン環、フェノキサジン環およびチアントレン環が含まれる。ナフタレン環、アズレン環、インドール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環およびキノリン環が好ましい。

【0050】(b)の単結合は、二つの芳香族環の炭素原子間の結合であることが好ましい。二以上の単結合で二つの芳香族環を結合して、二つの芳香族環の間に脂肪族環または非芳香族性複素環を形成してもよい。

【0051】(c)の連結基も、二つの芳香族環の炭素原子と結合することが好ましい。連結基は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ またはそれらの組み合わせであることが好ましい。組み合わせからなる連結基の例を以下に示す。なお、以下の連結基の例の左右の関係は、逆になってもよい。

【0052】c1:  $-CO-O-$

c2:  $-CO-NH-$

c3:  $-アルキレン-O-$

c4:  $-NH-CO-NH-$

c5:  $-NH-CO-O-$

c6:  $-O-CO-O-$

c7:  $-O-アルキレン-O-$

c8:  $-CO-アルケニレン-$

c9:  $-CO-アルケニレン-NH-$

c10:  $-CO-アルケニレン-O-$

c11: -アルキレン-CO-O-アルキレン-O-CO-  
-アルキレン-

c12: -O-アルキレン-CO-O-アルキレン-O-  
CO-アルキレン-O-

c13: -O-CO-アルキレン-CO-O-

c14: -NH-CO-アルケニレン-

c15: -O-CO-アルケニレン-

【0053】芳香族環および連結基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I)、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シ  
10 アノ基、アミノ基、ニトロ基、スルホ基、カルバモイル基、スルファモイル基、ウレイド基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂肪族アシル基、脂肪族アシルオキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、脂肪族アミド基、脂肪族スルホンアミド基、脂肪族置換アミノ基、脂肪族置換カルバモイル基、脂肪族置換スルファモイル基、脂肪族置換ウレイド基および非芳香族性複素環基が含まれる。

【0054】アルキル基の炭素原子数は、1乃至8の範囲にあることが好ましい。環状アルキル基よりも鎖状アルキル基の方が好ましく、直鎖状アルキル基が特に好ましい。アルキル基は、さらに置換基(例、ヒドロキシ、カルボキシ、アルコキシ基、アルキル置換アミノ基)を有していてもよい。アルキル基の(置換アルキル基を含む)例には、メチル基、エチル基、n-ブチル基、n-  
20 ヘキシル基、2-ヒドロキシエチル基、4-カルボキシブチル基、2-メトキシエチル基、および2-ジエチルアミノエチル基が含まれる。

【0055】アルケニル基の炭素原子数は、2乃至8の範囲にあることが好ましい。環状アルケニル基よりも鎖状アルケニル基の方が好ましく、直鎖状アルケニル基が特に好ましい。アルケニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルケニル基の例には、ビニル基、アリル基、および1-ヘキセニル基が含まれる。

【0056】アルキニル基の炭素原子数は、2乃至8の範囲にあることが好ましい。環状アルキニル基よりも鎖状アルキニル基の方が好ましく、直鎖状アルキニル基が特に好ましい。アルキニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルキニル基の例には、エチニル基、1-  
40 ブチニル基、および1-ヘキシニル基が含まれる。

【0057】脂肪族アシル基の炭素原子数は、1乃至10の範囲にあることが好ましい。脂肪族アシル基の例には、アセチル基、プロパノイル基、およびブタノイル基が含まれる。脂肪族アシルオキシ基の炭素原子数は、1乃至10の範囲にあることが好ましい。脂肪族アシルオキシ基の例には、アセトキシ基が含まれる。

【0058】アルコキシ基の炭素原子数は、1乃至8の範囲にあることが好ましい。アルコキシ基は、さらに置換基(例、アルコキシ基)を有していてもよい。アルコ

キシ基の(置換アルコキシ基を含む)例には、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、およびメトキシエトキシ基が含まれる。アルコキシカルボニル基の炭素原子数は、2乃至10の範囲にあることが好ましい。アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の炭素原子数は、2乃至10の範囲にあることが好ましい。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、メトキシカルボニルアミノ基およびエトキシカルボ  
ニルアミノ基が含まれる。

【0059】アルキルチオ基の炭素原子数は、1乃至12の範囲にあることが好ましい。アルキルチオ基の例には、メチルチオ基、エチルチオ基、およびオクチルチオ基が含まれる。アルキルスルホニル基の炭素原子数は、1乃至8の範囲にあることが好ましい。アルキルスルホニル基の例には、メタンスルホニル基およびエタンスルホニル基が含まれる。

【0060】脂肪族アミド基の炭素原子数は、1乃至10の範囲にあることが好ましい。脂肪族アミド基の例には、アセトアミド基が含まれる。脂肪族スルホンアミド基の炭素原子数は、1乃至8の範囲にあることが好ましい。脂肪族スルホンアミド基の例には、メタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基、およびn-オクタ  
ンスルホンアミド基が含まれる。脂肪族置換アミノ基の炭素原子数は、1乃至10の範囲にあることが好ましい。脂肪族置換アミノ基の例には、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、および2-カルボキシエチルアミノ基が含まれる。

【0061】脂肪族置換カルバモイル基の炭素原子数は、2乃至10の範囲にあることが好ましい。脂肪族置換カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジエチルカルバモイル基が含まれる。脂肪族置換スルファモイル基の炭素原子数は、1乃至8の範囲にあることが好ましい。脂肪族置換スルファモイル基の例には、メチルスルファモイル基およびジエチルスルファモイル基が含まれる。脂肪族置換ウレイド基の炭素原子数は、2乃至10の範囲にあることが好ましい。脂肪族置換ウレイド基の例には、メチルウレイド基が含まれる。非芳香族性複素環基の例には、ビペリジノ基およびモルホリ  
40 ノ基が含まれる。

【0062】レターデーション上昇剤の分子量は、300乃至800の範囲にあることが好ましい。レターデーション上昇剤の具体例は、特開2000-111914号公報、同2000-275434号公報、PCT/J  
P00/02619号明細書に記載されている。

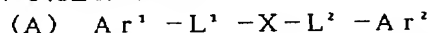
【0063】(ロ)棒状化合物

本発明においては、溶液の紫外線吸収スペクトルにおいて最大吸収波長( $\lambda_{max}$ )が250nmより短波長である棒状化合物をレターデーション上昇剤として用いることが好ましい。棒状化合物は、少なくとも二つの芳香族環

を有することが好ましい。レターデーション上昇剤が有する芳香族環の数は、2乃至20の範囲にあることが好ましく、2乃至12の範囲にあることがさらに好ましい。

【0064】棒状化合物は、直線的な分子構造を有することが好ましい。直線的な分子構造とは、熱力学的にもっとも安定な構造において棒状化合物の分子構造が直線的であることを意味する。熱力学的に最も安定な構造は、結晶構造解析または分子軌道計算によって求めることができる。例えば、分子軌道計算ソフト（例、WinMOP AC2000、富士通（株）製）を用いて分子軌道計算を行い、化合物の生成熱がもっとも小さくなるような分子の構造を求めることができる。分子構造が直線的であるとは、上記のように計算して求められる熱力学的に最も安定な構造において、分子構造の角度が140度以上であることを意味する。このような構造の棒状化合物をレターデーション上昇剤として用いることが好ましい。

【0065】棒状化合物としては、下記式（A）で表される化合物が好ましい。



式（A）において、 $Ar^1$  と  $X$  と  $Ar^2$  のなす角度は、140度以上であることが好ましい。

【0066】式（A）において、 $Ar^1$  および  $Ar^2$  は、それぞれ独立に、芳香族基を表す。本明細書において、芳香族基は、アリール基（芳香族性炭化水素基）、置換アリール基、芳香族性ヘテロ環基、および置換芳香族性ヘテロ環基を含む。アリール基および置換アリール基の方が、芳香族性ヘテロ環基および置換芳香族性ヘテロ環基よりも好ましい。芳香族性ヘテロ環基のヘテロ環は、一般には不飽和である。芳香族性ヘテロ環は、5員環、6員環または7員環であることが好ましく、5員環、6員環であることがさらに好ましい。芳香族性ヘテロ環は、一般に最多の二重結合を有する。ヘテロ環が有するヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、および硫黄原子が好ましく、窒素原子または硫黄原子がさらに好ましい。

【0067】芳香族性ヘテロ環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フラザン環、トリアゾール環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、および1, 3, 5-トリアジン環が含まれる。芳香族基の芳香族環としては、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、およびピラジン環が好ましく、ベンゼン環が特に好ましい。

【0068】置換アリール基および置換芳香族性ヘテロ環基の置換基の例には、ハロゲン原子（具体的にはF、Cl、Br、I）、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シ

アノ基、アミノ基（例えば、無置換のアミノ基、N-メチルアミノ基、N-エチルアミノ基、ブチルアミノ基、N、N-ジメチルアミノ基など）、ニトロ基、スルホ基、カルバモイル基（例えば、無置換のカルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N-エチルカルバモイル基、N、N-ジメチルカルバモイル基など）、スルファモイル基（例えば、無置換のスルファモイル基、N-メチルスルファモイル基、N-エチルスルファモイル基、N、N-ジメチルスルファモイル基など）、ウレイド基（例えば、無置換のウレイド基、N-メチルウレイド基、N、N-ジメチルウレイド基、N、N、N'-トリメチルウレイド基など）、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘプチル基、オクチル基、イソプロピル基、s-ブチル基、t-アミル基など）、アルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基、ヘキセニル基など）、アルキニル基（例えば、エチニル基、ブチニル基など）、アシル基（例えば、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ヘキサノイル基、ラウリル基など）、アシルオキシ基（例えば、アセチルオキシ基、ブチリルオキシ基、ヘキサノイルオキシ基、ラウリルオキシ基など）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基など）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基など）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロピルオキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘプチルオキシカルボニル基など）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル基など）、アルコキシカルボニルアミノ基（例えば、ブトキシカルボニルアミノ基、ヘキシルオキシカルボニルアミノ基など）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基など）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基など）、アルキルスルホニル基（例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、ブチルスルホニル基、ペンチルスルホニル基、ヘプチルスルホニル基、オクチルスルホニル基など）、アシルアミノ基（例えば、アセチルアミノ基、ブチリルアミノ基、ヘキサノイルアミノ基、ラウリルアミノ基など）、非芳香族環状炭化水素基（例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基など）、非芳香族性複素環基（例えば、モルホルル基、ピラジニル基など）が挙げられる。

【0069】置換アリール基および置換芳香族性ヘテロ環基の置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アルキ

ルチオ基、およびアルキル基が好ましい。アルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、およびアルキルチオ基のアルキル部分とアルキル基とは、さらに置換基を有していてもよい。アルキル部分およびアルキル基の置換基の例には、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ニトロ基、スルホ基、カルバモイル基、アルキルカルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルファモイル基、ウレイド基、アルキルウレイド基、アルケニル基、アルキニル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アミド基および非芳香族性複素環基が含まれる。アルキル部分およびアルキル基の置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニル基、およびアルコキシ基が好ましい。

【0070】式(A)において、 $L^1$  および  $L^2$  は、それぞれ独立に、 $-OCO-$ 、アルキレン基、およびアルキレンオキシ基からなる群より選ばれる二価の連結基を\*

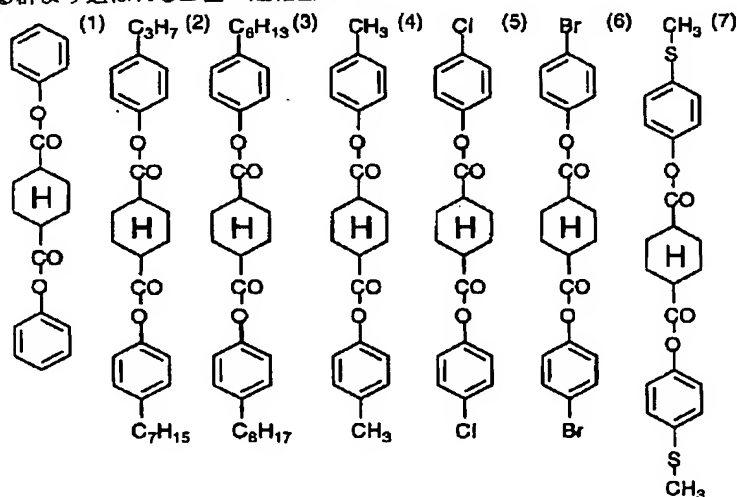
\*表す。アルキレン基の例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、およびプロピレン基などが挙げられる。アルキレンオキシ基の例としては、メチレンオキシ基、エチレンオキシ基、およびトリプロピレンオキシ基などが挙げられる。 $L^1$  および  $L^2$  としては、アルキレンオキシ基または $-OCO-$ が好ましい。

【0071】式(A)において、Xは、単結合、エチレン基、アセチレン基または1, 4-シクロヘキシレン基を表す。Xは、エチレン基、アセチレン基、および1, 4-シクロヘキシレン基であることが好ましく、アセチレン基、trans-1, 4-シクロヘキシレン基であることがさらに好ましい。

【0072】一般式(A)において、 $L1-X-L2$  で表される部分構造のうち、好ましくは、trans-1, 4-シクロヘキサンジカルボニルオキシ、trans-1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸残基、アセチレンジカルボン酸残基である。

【0073】以下に、式(A)で表される化合物の具体例を示す。

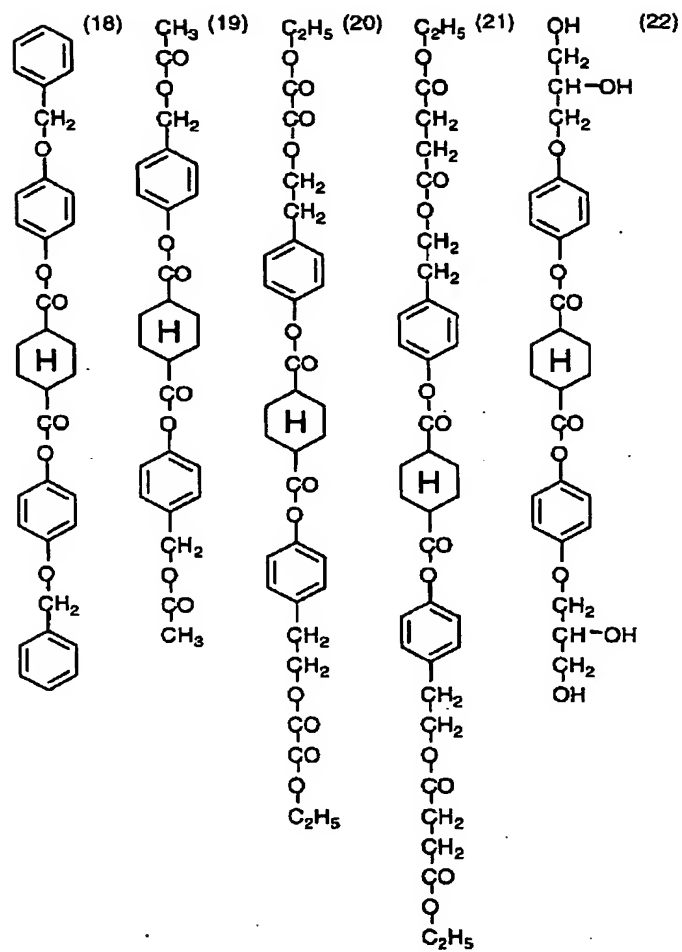
【0074】  
【化1】



【0075】

【化2】



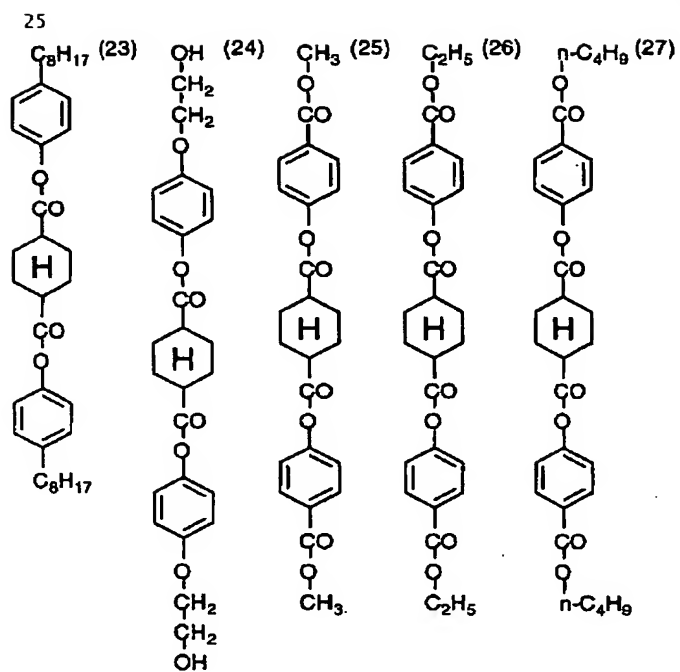


【0078】

【化5】

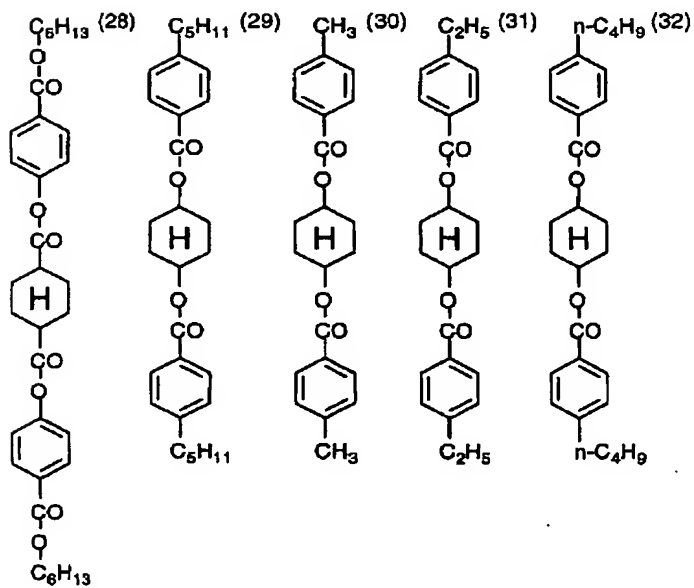
(14)

26



[0079]

\* \* [化6]



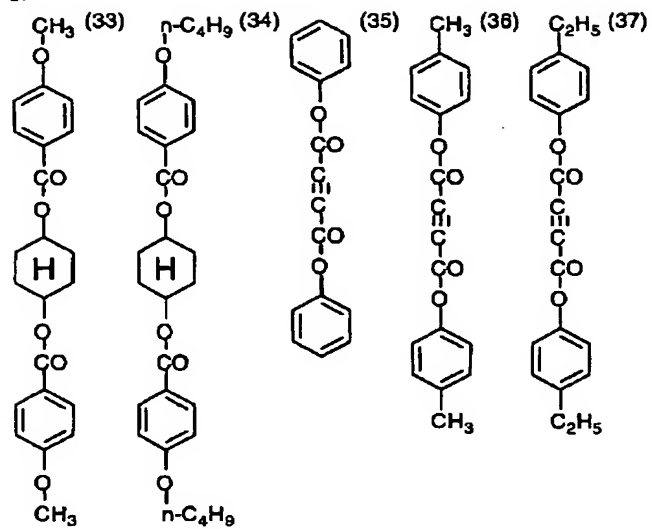
[0080]

[化7]



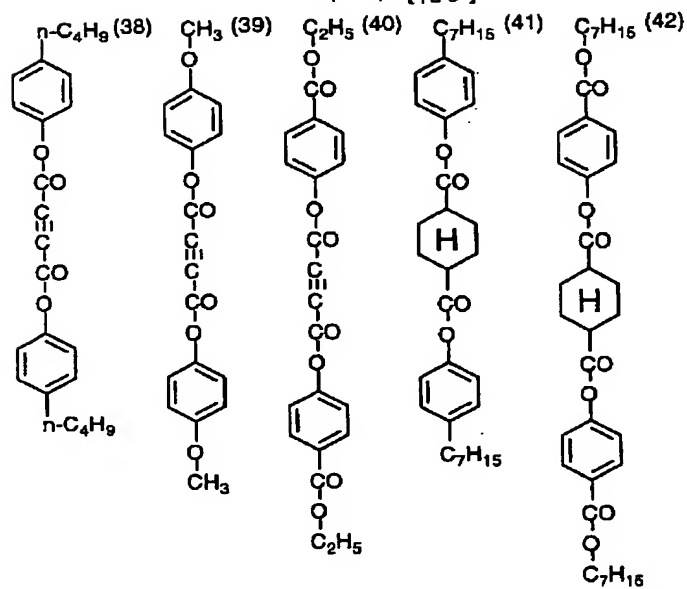
(15)

27



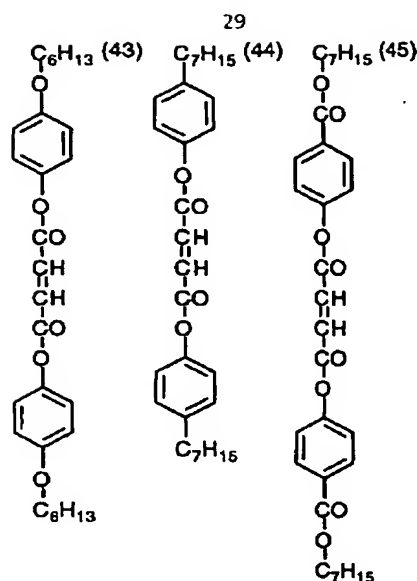
【0081】

\* \* 【化8】



【0082】

【化9】



【0083】本発明のレターデーション上昇剤は、文献記載の合成方法を参照して合成できる。合成方法については多数の文献（例えば、Mol.Cryst.Liq.Cryst., 53巻, 229頁(1979年)、同89巻, 93頁(1982年)、同145巻, 111頁(1987年)、同170巻, 43頁(1989年)、J.Am.Chem.Soc., 113巻, 1349頁(1991年)、同118巻, 5346頁(1996年)、同92巻, 1582頁(1970年)、J.Org.Chem., 40巻, 420頁(1975年)、Tetrahedron, 48巻16号, 3437頁(1992年))に記載がある。

【0084】レターデーション上昇剤は、単独で用いても、二種類以上の化合物を混合して用いてもよい。

【0085】【可塑剤】ポリマーフィルムには、機械的物性を改良するため、または乾燥速度を向上するために、可塑剤を添加することができる。可塑剤としては、リン酸エステルまたはカルボン酸エステルが用いられる。リン酸エステルの例には、トリフェニルフォスフェート(TPP)およびトリクレジルホスフェート(TCP)が含まれる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート(DMP)、ジエチルフタレート(DEP)、ジブチルフタレート(DBP)、ジオクチルフタレート(DOP)、ジフェニルフタレート(DPP)およびジエチルヘキシルフタレート(DEHP)が含まれる。クエン酸エステルの例には、O-アセチルクエン酸トリエチル(OACTE)およびO-アセチルクエン酸トリブチル(OACTB)が含まれる。その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。フタル酸エステル系可塑剤(DMP、DEP、DBP、DOP、DPP、DEHP)が好ましく用いられる。DEPおよびDPPが特に好ましい。

【0086】可塑剤の添加量は、ポリマーフィルムの光

学特性(波長分散)に影響を与える場合があるため、レターデーション上昇剤の添加量とともに調整する必要がある。可塑剤の添加量は、ポリマーに対して0.1乃至25質量%の範囲にあることが好ましく、1乃至20質量%の範囲にあることがさらに好ましく、3乃至15質量%の範囲にあることが最も好ましい。

【0087】【劣化防止剤】ポリマーフィルムには、劣化防止剤(例、酸化防止剤、過酸化分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン)を添加してもよい。劣化防止剤については、特開平3-199201号、同5-1907073号、同5-194789号、同5-271471号、および同6-107854号の各公報に記載がある。劣化防止剤の添加量は、調製する溶液(ドープ)の0.01乃至1質量%の範囲にあることが好ましく、0.01乃至0.2質量%の範囲にあることがさらに好ましい。添加量が0.01質量%未満であると、劣化防止剤の効果がほとんど認められない。添加量が1質量%を越えると、フィルム表面への劣化防止剤のブリードアウト(しみ出し)が認められる場合がある。特に好ましい劣化防止剤の例としては、ブチル化ヒドロキシトルエン(BHT)、トリベンジルアミン(TBA)を挙げることができる。

【0088】【ドープの調製】ポリマーフィルムは、ソルベントキャスト法(溶液流延法)により製造する。ソルベントキャスト法では、ポリマーを有機溶媒に溶解した有機溶媒溶液(ドープ)を用いてフィルムを製造する。

【0089】本発明においては、ドープに含有する水分を2質量%以下とすることが好ましい。ドープに含まれる水分の量は、1質量%以下とすることがより好ましく、0.5質量%以下とすることがさらに好ましい。ドープ中の水分は、主に、ドープに用いるポリマーに吸着した水分に由来する。ドープに含まれる水分量を少なくするため、溶解前のポリマーを十分乾燥することが好ましい。ポリマーを乾燥する際、ポリマーの温度は、100乃至200℃の範囲にあることが好ましく、110乃至170℃の範囲にあることがより好ましく、120乃至150℃の範囲にあることがさらに好ましい。ポリマーを乾燥する時間は、10分乃至30時間の範囲にあることが好ましく、20分乃至10時間の範囲にあることがより好ましく、30分乃至5時間の範囲にあることがさらに好ましい。ポリマーの乾燥は、空气中、真空中、あるいは窒素等の不活性気体中で行うことができる。このような乾燥をより効率的に実施するために、ポリマーの表面積は大きい方が好ましく、顆粒状のポリマーを用いることがより好ましい。乾燥後のポリマーの吸湿を防ぐために、乾燥後のポリマーは直ちに有機溶媒に溶解することが好ましい。

【0090】有機溶媒は、炭素原子数が3乃至12の範囲にあるエーテル類、炭素原子数が3乃至12の範囲に

あるケトン類、炭素原子数が3乃至12の範囲にあるエステル類、および炭素原子数が1乃至6の範囲にあるハロゲン化炭化水素から選ばれる溶媒を含むことが好ましい。エーテル、ケトンおよびエステルは、環状構造を有していてもよい。エーテル、ケトンおよびエステルの官能基（すなわち、 $-O-$ 、 $-CO-$ および $-COO-$ ）のいずれかを二つ以上有する化合物も、有機溶媒として用いることができる。有機溶媒は、アルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の場合、その炭素原子数は、い

【0091】炭素原子数が3乃至12の範囲にあるエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソール、およびフェネトールが含まれる。炭素原子数が3乃至12の範囲にあるケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、およびメチルシクロヘキサノンが含まれる。炭素原子数が3乃至12の範囲にあるエステル類の例には、エチルホルメート、プロピルホルメート、ベンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテート、およびベンチルアセテートが含まれる。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノール、および2-ブトキシエタノールが含まれる。

【0092】ハロゲン化炭化水素の炭素原子数は、1または2であることが好ましく、1であることが最も好ましい。ハロゲン化炭化水素のハロゲンは、塩素であることが好ましい。ハロゲン化炭化水素の水素原子が、ハロゲンに置換されている割合は、25乃至75モル%の範囲にあることが好ましく、30乃至70モル%の範囲にあることがより好ましく、35乃至65モル%の範囲にあることがさらに好ましく、40乃至60モル%の範囲にあることが最も好ましい。メチレンクロリドが、代表的なハロゲン化炭化水素である。二種類以上の有機溶媒を混合して用いてもよい。

【0093】一般的な方法でドーブを調製できる。一般的な方法とは、 $0^{\circ}\text{C}$ 以上の温度（常温または高温）で処理することを意味する。ドーブの調製は、通常のソルベントキャスト法におけるドーブの調製方法および装置を用いて実施することができる。なお、一般的な方法の場合、有機溶媒としてハロゲン化炭化水素（特にジクロロメタン）を用いることが好ましい。ポリマーの添加量は、得られるドーブ中に10乃至40質量%の範囲に含まれるように調整する。ポリマーの添加量は、10乃至30質量%の範囲にあることがさらに好ましい。有機溶媒（主溶媒）中には、後述する任意の添加剤（レターデーション上昇剤や可塑剤など）を添加しておいてもよ

い。ドーブは、常温（ $0$ 乃至 $40^{\circ}\text{C}$ ）でポリマーと有機溶媒とを攪拌することにより調製することができる。高濃度の溶液は、加圧および加熱条件下で攪拌してもよい。具体的には、ポリマーと有機溶媒とを加圧容器に入れて密閉し、加圧下で溶媒の常温における沸点以上、かつ溶媒が沸騰しない範囲の温度に加熱しながら攪拌する。加熱温度は、通常は $40^{\circ}\text{C}$ 以上であり、 $60$ 乃至 $200^{\circ}\text{C}$ の範囲にあることが好ましく、 $80$ 乃至 $110^{\circ}\text{C}$ の範囲にあることがさらに好ましい。

【0094】各成分は予め粗混合してから容器に入れてもよい。また、順次容器に投入してもよい。容器は攪拌できるように構成されている必要がある。窒素ガス等の不活性気体を注入して容器を加圧することができる。また、加熱による溶媒の蒸気圧の上昇を利用してよい。あるいは、容器を密閉後、各成分を圧力下で添加してもよい。加熱する場合、容器の外部より加熱することが好ましい。例えば、ジャケットタイプの加熱装置を用いることができる。また、容器の外部にプレートヒーターを設け、配管して液体を循環させることにより容器全体を加熱することもできる。容器内部に攪拌翼を設けて、これを用いて攪拌することが好ましい。攪拌翼は、容器の壁付近に達する長さのものが好ましい。攪拌翼の末端には、容器の壁の液膜を更新するため、掻取翼を設けることが好ましい。容器には、圧力計、温度計等の計器類を設置してもよい。容器内で各成分を溶媒中に溶解する。調製したドーブは冷却後容器から取り出すか、あるいは、取り出した後、熱交換器等を用いて冷却する。

【0095】冷却溶解法により、ドーブを調製することもできる。冷却溶解法では、通常の溶解方法では溶解させることが困難な有機溶媒中にもポリマーを溶解させることができる。なお、通常の溶解方法でポリマーを溶解できる溶媒であっても、冷却溶解法によると迅速に均一な溶液が得られるとの効果がある。

【0096】冷却溶解法では最初に、室温で有機溶媒中にポリマーを攪拌しながら徐々に添加する。ポリマーの添加量は、この混合物中に10乃至40質量%の範囲に含まれるように調整することが好ましい。ポリマーの添加量は、10乃至30質量%の範囲にあることがさらに好ましい。さらに、混合物中には後述する任意の添加剤（レターデーション上昇剤や可塑剤など）を添加しておいてもよい。次に、混合物を $-100$ 乃至 $-10^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $-80$ 乃至 $-10^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $-50$ 乃至 $-20^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $-50$ 乃至 $-30^{\circ}\text{C}$ ）に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴（ $-75^{\circ}\text{C}$ ）や冷却したジエチレングリコール溶液（ $-30$ 乃至 $-20^{\circ}\text{C}$ ）中で実施できる。このように冷却すると、ポリマーと有機溶媒の混合物は固化する。

【0097】冷却速度は、 $4^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることが好ましく、 $8^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることがさらに好ましく、 $12^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることが最も好ましい。冷却速度は、

速いほど好ましいが、 $10000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が理論的な上限であり、 $1000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が技術的な上限であり、そして $100^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が実用的な上限である。なお、冷却速度は、冷却を開始する時の温度と最終的な冷却温度との差を、冷却を開始してから最終的な冷却温度に達するまでの時間で割った値である。

【0098】さらに、これを0乃至 $200^{\circ}\text{C}$ （好ましくは0乃至 $150^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは0乃至 $120^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは0乃至 $50^{\circ}\text{C}$ ）に加温すると、有機溶媒中にポリマーが溶解する。昇温は、室温中に放置するだけでよい、温浴中で加温してもよい。

【0099】加温速度は、 $4^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることが好ましく、 $8^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることがさらに好ましく、 $12^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることが最も好ましい。加温速度は、速いほど好ましいが、 $10000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が理論的な上限であり、 $1000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が技術的な上限であり、そして $100^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が実用的な上限である。なお、加温速度は、加温を開始する時の温度と最終的な加温温度との差を、加温を開始してから最終的な加温温度に達するまでの時間で割った値である。

【0100】以上のようにして、ポリマーが溶媒中に均一に溶解した溶液（ドープ）が得られる。なお、溶解が不充分である場合は冷却、加温の操作を繰り返してもよい。溶解が充分であるかどうかは、目視により溶液の外観を観察するだけで判断することができる。冷却溶解法においては、冷却時の結露による水分混入を避けるため、密閉容器を用いることが望ましい。また、冷却加温操作において、冷却時に加圧し、加温時に減圧すると、溶解時間を短縮することができる。加圧および減圧を実施するためには、耐圧性容器を用いることが望ましい。

【0101】【ポリマーフィルムの製造】調製したドープを用いて、ソルベントキャスト法（溶液流延法）によりポリマーフィルムを製造する。流延前のドープは、固形分量が10乃至40%の範囲となるように濃度を調整することが好ましい。溶解機（釜）から調製されたドープを貯蔵釜で一旦貯蔵し、脱泡し最終調製をする。ドープをドープ排出口から、例えば、回転数によって高精度に定量送液できる加圧型定量ギヤポンプを通して加圧型ダイに送る。次いで、ドープを、加圧型ダイの口金（スリット）から、エンドレスに走行している仮支持体（バンドあるいはドラム）の上に均一に流延して流延膜を形成する。仮支持体の表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。流延膜を乾燥して、流延膜に含まれる有機溶媒を蒸発させることでポリマーフィルムを形成することができる。

【0102】流延膜は、単一のドープを流延して単層の構成としてもよく、二以上のドープを流延して複数層の構成としてもよい。二以上のドープを流延する場合、仮支持体の進行方向に沿って間隔をおいて配置した複数の流延口のそれぞれからドープを流延し、流延した複数の

流延膜を積層してフィルムを形成することができる。このような流延方法は、特開平1-122419号および特開平11-198285号の各公報に記載がある。また、二つの流延口からドープを流延することによってフィルムを形成することもできる。このような流延方法は、例えば特公昭60-27562号、特開昭61-158413号、および特開平6-134933号の各公報に記載がある。また、特開昭56-162617号公報に記載の、高粘度のドープの流れを低粘度のドープで包み込み、その高、低粘度のドープを同時に押出す流延方法を用いてもよい。また、二つの流延口を用いて、第一の流延口からドープを流延して仮支持体の上に形成したフィルムを剥き取り、仮支持体に接していたフィルム面に第二の流延口からドープを流延してフィルムを形成することもできる。このような流延方法は、例えば、特公昭44-20235号公報に記載がある。

【0103】二以上のドープを流延する場合、流延するドープの組成は、互いに同一でもよいし、互いに異なってもよい。二以上の流延膜から形成されるポリマーフィルムの各層に特定の機能を持たせるために、その機能に応じたドープを、それぞれの流延口から流延すればよい。ポリマーフィルムの各層のうちのいずれかを、機能性層（例えば、接着層、染料層、帯電防止層、アンチハレーション層、紫外線吸収層、偏光層など）とすることも好ましい。複数の流延膜から形成されるポリマーフィルムの層の数は、2乃至10層の範囲にあることが好ましく、2乃至4層の範囲にあることがさらに好ましい。

【0104】本発明においては、流延から乾燥までの工程において、フィルム表面近傍でのレターデーション上昇剤の分布を調節することの特徴としている。レターデーション上昇剤は、流延膜を乾燥する工程において、有機溶媒の揮発に伴って表面に集中しやすい。ドープを流延し、次いで流延膜を乾燥をする際に、仮支持体（バンドもしくはドラム）上の雰囲気に含まれる有機溶媒ガス濃度を、2乃至40%の範囲、より好ましくは5乃至35%の範囲に、さらに好ましくは10乃至35%の範囲にすることで、流延膜の表面近傍のみが急速に乾燥することにより生じるレターデーション上昇剤の流延膜表面への集中を防止することができる。即ち、流延膜の乾燥速度を遅くすることにより、乾燥中に表面近傍に集中したレターデーション上昇剤を、フィルム内部に再拡散させる。

【0105】従来の流延法では、流延膜の乾燥を早めるために、通常、新鮮風（有機溶媒濃度の低い空気）を給気して乾燥する。従って、乾燥の際に、仮支持体の周囲の有機溶媒ガス濃度は、1%以下の低濃度であることが普通であり、本発明のように高有機溶媒ガス濃度の雰囲気においてドープの流延をすることは無かった。

【0106】このような高い有機溶媒ガス濃度を実現す

10

20

30

40

50

る方法としては、仮支持体、あるいは仮支持体と流延機の両者を容器（ケーシング）に収容し、ドープを流延、乾燥した時にケーシングから排気される有機溶媒を含む気体を、ケーシング内に再給気する方法、あるいは、ケーシングへの給気を極力少なくし、極めてゆっくりとケーシング内の気体を排気する方法が挙げられる。前者の方法が好ましく、さらにケーシングの給排気のを大きくすることにより、流延膜を乾燥する速度を速くすることができ、そしてケーシング内の有機溶媒ガス濃度が高いために、流延膜の表面のみが急激に乾燥して、レターデーション上昇剤が表面に集中することも抑制することができる。

【0107】ケーシングの給排気風量は、毎分あたり、ケーシング内の容積の0.1乃至10倍の範囲にあることが好ましく、0.3乃至8倍の範囲にあることがより好ましく、0.7乃至5倍の範囲にあることがさらに好ましい。仮支持体（バンドもしくはドラム）上の好ましい流延時間は、1分乃至20分の範囲にあることが好ましく、2分乃至15分の範囲にあることがより好ましく、3分乃至12分の範囲にあることがさらに好ましい。なお、流延時間とは、ドープが、バンドもしくはドラム上に押し出されてから、剥き取られる迄の時間を指す。

【0108】また、ケーシングへの給気風を加熱することも好ましい。給気風の温度は、40乃至100℃の範囲にあることが好ましく、45乃至90℃の範囲にあることがより好ましく、50乃至85℃の範囲にあることがさらに好ましい。仮支持体の周囲の雰囲気が低有機溶媒ガス濃度の場合には、給気風を加熱すると、流延膜の表面が急速に乾燥して、レターデーション上昇剤が表面に集中する。一方、高有機溶媒ガス濃度の場合には、給気風を加熱すると、レターデーション上昇剤のフィルム内部への再拡散が促進され、レターデーション上昇剤が表面に集中することを抑制できる。

【0109】次いで、バンドまたはドラム（仮支持体）がほぼ一周した剥離点で、生乾きの流延膜（ウェブとも呼ぶ）を支持体から剥離する。本発明では、流延膜中の残留溶媒量が10乃至50質量%の範囲、より好ましくは15乃至40質量%の範囲、さらに好ましくは20乃至35質量%の範囲にあるときに流延膜を仮支持体から剥き取ることが好ましい。そして剥き取った流延膜の両端をクリップで把持しながら乾燥する。乾燥時の流延膜の温度は、80乃至180℃の範囲にあることが好ましく、100乃至160℃の範囲にあることがより好ましく、110乃至150℃の範囲にあることがさらに好ましい。

【0110】この乾燥中に、流延膜を、幅方向に10乃至40%、より好ましくは15乃至35%、さらに好ましくは20乃至35%の範囲で延伸することが好ましい。延伸することで流延膜の表面積が増大して、表面に

集中したレターデーション上昇剤を拡散することができる。延伸の際に、流延膜の残留溶媒量を10乃至50質量%の範囲にすることで、流延膜の内部でレターデーション上昇剤を動きやすくし、延伸の際のレターデーション上昇剤の拡散を促進することができる。さらに、流延膜を延伸して表面積が増大すると、表面に微細なクラックが形成され、そこから活発に溶媒が蒸発するため、流延膜の乾燥に要する時間が短縮でき、ポリマーフィルムの製膜速度を速くすることができる。

【0111】乾燥により流延膜の残留溶媒量を5質量%以下とした後に、流延膜を乾燥装置のロール群で搬送して乾燥を終了させてポリマーフィルムが形成される。形成されたポリマーフィルムは、巻き取り機で所定の長さに巻き取る。このようにして本発明の光学捕獲シート（ポリマーフィルム）を製造することができる。

【0112】ポリマーフィルムの厚さは、40乃至200μmの範囲にあることが好ましく、50乃至160μmの範囲にあることがより好ましく、60乃至140μmの範囲にあることがさらに好ましい。

【0113】さらにこれらのフィルムの少なくとも片面に機能層（例えば、接着層、染料層、帯電防止層、アンチハレーション層、紫外線吸収層、偏光層など）を塗設することも好ましい。また、製造時のハンドリング性向上のために片面または両面にマット剤とポリマーを含有するマット層を設けてもよい。マット剤およびポリマーについては特開平10-44327号公報に記載されている素材を好適に用いることができる。

【0114】〔ポリマーフィルムの表面処理〕ポリマーフィルムには、表面処理を施すことが好ましい。表面処理の例としては、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、酸処理、アルカリ処理、および紫外線照射処理が挙げられる。また、特開平7-333433号公報に記載のように、下塗り層を設けることも好ましい。表面処理後のポリマーフィルムの表面エネルギーは、55mN/m以上であることが好ましく、60乃至75mN/mの範囲にあることがさらに好ましい。

【0115】ポリマーフィルムとしてセルロースアセテートフィルムを用いる場合には、表面処理は、酸処理またはアルカリ処理、すなわちケン化処理であることが特に好ましい。鹸化処理に用いるアルカリ溶液の例としては、水酸化カリウム溶液、水酸化ナトリウム溶液が挙げられる。アルカリ溶液の水酸化イオンの規定濃度は、0.1乃至3.0Nの範囲にあることが好ましく、0.5乃至2.0Nの範囲にあることがさらに好ましい。アルカリ溶液の温度は、室温乃至90℃の範囲にあることが好ましく、40乃至70℃の範囲にあることがさらに好ましい。このような鹸化は、浸漬法（フィルムを酸あるいはアルカリ溶液に浸漬する）あるいは塗布法（フィルム表面に酸あるいはアルカリ液を塗布する）のいずれで行っても良い。この後浸漬法あるいは塗布法により中

和、水洗することが好ましい。

【0116】〔円盤状化合物を含む光学異方性層〕上記のように作製したポリマーの光学特性の調節のため、ポリマーフィルムにさらに配向状態にある円盤状化合物を含む光学異方性層を設けることもできる。円盤状化合物を含む光学異方性層の光学特性は、 $R_e$ レターデーション値に加えて、 $R_{th}$ レターデーション値および円盤状化合物の平均傾斜角 $\beta$ で表される。光学異方性層の $R_e$ レターデーション値は、10乃至100nmの範囲にあることが好ましい。光学異方性層の $R_{th}$ レターデーション値は、40乃至200nmの範囲にあることが好ましい。また、円盤状化合物の平均傾斜角 $\beta$ （屈折率の主値の最小値の方向とフィルム法線との角度）は、20乃至50°の範囲にあることが好ましい。

【0117】〔偏光板〕偏光板は、偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる。偏光膜には、ヨウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエチレン系偏光膜がある。ヨウ素系偏光膜および染料系偏光膜は、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造する。一般に、偏光板の保護膜としては、セルロースアセテートフィルムが用いられる。このような偏光板の一方の透明保護膜として、前記の光学補償シートを用いることにより、本発明の偏光板が得られる。

【0118】本発明の偏光板においては、光学補償シートとして用いるポリマーフィルムを、ポリマーフィルムの遅相軸と偏光膜の透過軸のなす角度の絶対値が3°以下、好ましくは2°以下、さらに好ましくは1°以下となるように配置する。本発明の偏光板を、液晶表示装置の液晶セルの両側に配置された二枚の偏光板の両方に用いる場合には、偏光板の、ポリマーフィルムの遅相軸と、偏光膜の透過軸のなす角度の絶対値が、二枚の偏光板の合計（和）で3°以下となるように、それぞれの偏光板を作製する。

【0119】〔液晶表示装置〕本発明の光学補償シート、または光学補償シートを用いた偏光板は、液晶表示装置、特に透過型液晶表示装置に有利に用いられる。透過型液晶表示装置は、液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなる。液晶セルは、二枚の電極基板の間に液晶を担持している。

【0120】液晶表示装置に本発明の光学補償シートを用いる場合、光学補償シートは、液晶セルと一方の偏光板との間に一枚配置するか、あるいは液晶セルと双方の偏光板との間に二枚配置する。液晶表示装置に本発明の偏光板を用いる場合、液晶セルの両側に配置される二枚の偏光板のうちの少なくとも一方として、本発明の偏光板を配置すればよい。この場合、偏光板に備えられた光学補償シートが液晶セル側となるように偏光板を配置する。このような液晶表示装置の構成は、液晶セルと偏光膜との間に配置される透明保護膜の少なくとも一方として、本発明の光学補償シートを用いる構成と同じであ

る。以上のようにして本発明の液晶表示装置を得ることができる。

【0121】液晶セルは、VAモード、TNモード、n-ASMモード、またはベンド配向モードの液晶セルであることが好ましい。VAモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に垂直に配向している。VAモードの液晶セルには、（1）棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義のVAモードの液晶セル（特開平2-176625および特公平7-69536号公報記載）に加えて、（2）視野角拡大のため、VAモードをマルチドメイン化した液晶セルが含まれる。具体的には、MVA（SID97, Digest of tech. Papers（予稿集）28（1997）845、SID99, Digest of tech. Papers（予稿集）30（1999）206、および特開平11-258605号公報記載）、SURVAIVAL（月刊ディスプレイ、第6巻、第3号（1999）14記載）、PVA（Asia Display98, Proc. of the 18th Inter. Display res. Conf.（予稿集）（1998）383記載）、Para-A（LCD/PDP International '99で発表）、DDVA（SID98, Digest of tech. Papers（予稿集）29（1998）83記載）、EOC（SID98, Digest of tech. Papers（予稿集）29（1998）319記載）、PSHA（SID98, Digest of tech. Papers（予稿集）29（1998）1081記載）、RFFMH（Asia Display98, Proc. of the 18th Inter. Display res. Conf.（予稿集）（1998）375記載）、HMD（SID98, Digest of tech. Papers（予稿集）29（1998）702記載）が含まれる。その他に（3）棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード（n-ASMモード）の液晶セル（IWD'98, Proc. of the 5th Inter. Display Workshop.（予稿集）（1998）143記載）も含まれる。

【0122】TNモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に水平配向し、さらに60乃至120°にねじれ配向している。TNモードの液晶セルは、カラーTFT液晶表示装置として最も多く利用されており、多数の文献に記載がある。

【0123】ベンド配向モードの液晶セルの場合、円盤状化合物を含む光学異方性層の光学特性は、 $R_e$ レターデーション値に加えて、 $R_{th}$ レターデーション値および円盤状化合物の平均傾斜角 $\beta$ で表される。光学異方性層の $R_e$ レターデーション値は、10乃至100nmの範囲にあることが好ましい。光学異方性層の $R_{th}$ レターデーション値は、40乃至200nmの範囲にあることが好ましい。また、円盤状化合物の平均傾斜角 $\beta$ （屈折率の主値の最小値の方向とフィルム法線との角度）が、20乃至50°の範囲にあることが好ましい。

【0124】以下、本発明で用いた測定方法について述べる。

## 1) メタノール蒸気抽出量 (%)

ポリマーフィルム表面のXPS測定を行い、先に記載した手順に従い、ポリマーフィルムの $\Delta M(X)$ もしくは $\Delta M(O)$ を求める。なお、実施例においては、ポリマーフィルムの表と裏について $\Delta M(X)$ もしくは $\Delta M(O)$ の値を求め、表裏の平均値により評価をする。

【0125】2)  $R_e$ 、 $R_{th}$ 

ポリマーフィルムを、温度25℃、相対湿度60%の環境において3時間以上調湿する。次いで、エリブソメーター(M-150、日本分光(株)製)を用いて、ポリマーフィルムの、波長550nmにおける $R_e$ レターデーション値および $R_{th}$ レターデーション値を測定する。

【0126】3) フィルム表面と、表面から20 $\mu$ mの位置とにおける芳香族化合物(レターデーション上昇剤)の存在比

①ミクロトームを用いて、ポリマーフィルムの表面の法線から70度の方向にガラスナイフを入れ、フィルムを斜めに切削して薄片(切削面に対する厚み:2 $\mu$ m)を得る。薄片の切削方向の長さは、フィルムを法線方向に切削した場合の切削方向の長さ(ポリマーフィルムの厚み)の3倍となる。

【0127】②薄片をシリコンウエハ(表面に酸化皮膜が形成されていないもの)の上にのせ、顕微IR分光器(20 $\mu$ m×100 $\mu$ mの矩形アパーチャー)を用いて、薄片のポリマーフィルム表面に相当する位置にアパーチャーの長手方向を合わせて、IR測定をする。次に、薄片のポリマーフィルム表面に相当する位置から、薄片の切断方向に沿って60 $\mu$ m平行移動した位置(ポリマーフィルム表面から、厚み方向に20 $\mu$ m内部の位置に相当する)において、IR測定をする。

【0128】③IR測定は200回積算する。バックグラウンドとして、薄片のすぐ横のシリコンウエハについてIR測定をして、薄片のIR測定結果から、バックグラウンドについての測定結果を差し引いた。

【0129】④得られたIR測定結果において、光学補償シートの主成分の最大ピークに着目し、ピークの両側の谷を結ぶベースラインを引く。ベースラインからのピークの高さを吸光度A $\alpha$ とする。例えば、光学補償シートのポリマーフィルムがセルロースアセテートフィルムである場合、主成分の最大ピークは、波長が903 $\pm$ 3cm<sup>-1</sup>の位置に現れる。そして、レターデーション上昇剤のIRピークとして、光学補償シートのIRピークと重ならないピークの中で、最も強度の大きいピークに着目し、ピークの両側の谷を結ぶベースラインを引く。ベースラインからのピークの高さを吸光度A $\beta$ とする。二つの吸光度の比、A $\beta$ /A $\alpha$ をTとする。薄片のポリマーフィルム表面に相当する位置における吸光度の比Tを、T0とする。薄片のポリマーフィルム表面に相当する位置から、薄片の切断方向に沿って60 $\mu$ m平行移動した位置(ポリマーフィルム表面から、厚み方向に20

$\mu$ m内部の位置に相当する)における吸光度の比Tを、T20とする。T0/T20をフィルム表面と表面から20 $\mu$ m位置とにおけるレターデーション上昇剤の存在比とした。なお、実施例においては、ポリマーフィルムの表と裏のそれぞれについて、レターデーション上昇剤の存在比(T0/T20)の値を求め、表裏の平均値により評価する。

【0130】4) ドープ流延時における、雰囲気中の有機溶媒ガス濃度 (%)

①ドープを流延中に、下記(イ)(ロ)の二ヶ所における雰囲気(有機溶媒を含む気体)を、シリンジを用いて200mlサンプリングする。

イ) バンドあるいはドラムの上部(ドープを上にして搬送している部分)の流れ方向および幅方向の中央部。

ロ) バンドあるいはドラムの下部(ドープを下にして搬送している部分)の流れ方向および幅方向の中央部。

②サンプリングした雰囲気を10倍に希釈して測定サンプルとする。ガス濃度計(INNOVA Airtech Instruments社製、1312型 Photoacoustic Multi Gas Monitor)を用いて、測定サンプルに含まれる、ドープから蒸発した有機溶媒のガス濃度を測定する。そして、得られた測定値を10倍して、雰囲気中の有機溶媒ガス濃度とする。ドープに二種類以上の有機溶媒を含む場合には、ドープから蒸発したそれぞれの有機溶媒についてのガス濃度を測定する。そして、それぞれの有機溶媒について得られた測定値の和を10倍して、雰囲気中の有機溶媒ガス濃度とする。有機溶媒ガス濃度の全体雰囲気における百分率で表した。

【0131】5) 流延膜の残留溶媒量 (%)

①ドラム、バンドから剥ぎ取った直後の流延膜から、3cm×10cmの大きさのサンプルを切断する。サンプルを屏風状に折った後、質量A(g)のフタ着きガラス瓶に入れて、直ちに質量を測定する(測定された質量を、B(g)とする)。

②ガラス瓶のフタを開けて、140℃の空気恒温槽中で20分間加熱する。

③恒温槽からガラス瓶を取り出し、フタを閉めた後に、直ちに質量を測定する測定された質量を、C(g)とする)。

④残留溶媒量を、下記の式に従って計算する。

$$\text{残留溶媒量 (\%)} = 100 \times (B - C) / (B - A)$$

【0132】6) ドープに含有する水分量 (%)

ドープに含有する水分の大部分は、光学補償シートを形成するポリマーに含有する水分である。従って、ドープの水分含有量を、ポリマーの水分含有量から以下のように算出する。

①ポリマーの水分含有量は、ポリマーを有機溶媒に溶解してドープを調製する工程の直前に測定する。測定には、カールフィッシャー水分計(三菱化学(株)製、CA-A-03)および気化装置(三菱化学(株)製、VA-



05型)を用いる。先ず、気化装置を用いて、150℃においてポリマー中に残存する水分を蒸発させて、次いでカールフィッシャー水分計を用いて滴定する。このようにして、ポリマーの単位質量あたりの含有水分量W(g/g)を測定する。

②ドープに対するポリマーの添加量(ポリマーの質量を、ポリマーと有機溶媒の質量の合計値で割った値)をVとする。100×W×Vを、ドープの水分含有量(%)とする。

【0133】7)セルロースアセテートの酢化度(ポリマーフィルムがセルロースアセテートフィルムである場合)

10

\*

\*酢化度は、ASTM:D-817-91(セルロースアセテート等の試験法)におけるアセチル化度の測定および計算に従う

【0134】

【実施例】1. 光学補償シートの作製

(1)セルロースアセテート(TAC)系ドープの調製  
下記の組成物をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して各成分を溶解してセルロースアセテート溶液を調製した。なお、実施例で用いるセルロースアセテートは、120℃の乾燥風に曝して乾燥処理したものを用いた。

\* 【0135】

## セルロースアセテート溶液組成

セルロースアセテート(酢化度(%))は、表1に記載)	100質量部
トリフェニルホスフェート(可塑剤)	7.8質量部
ビスフェニルジフェニルホスフェート(可塑剤)	3.9質量部
メチレンクロライド(第1溶媒)	300質量部
メタノール(第2溶媒)	54質量部

【0136】別のミキシングタンクに、表1に記載のレターデーション上昇剤(棒状化合物もしくは板状化合物)、メチレンクロライド80質量部、およびメタノール20質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。なお、表1において、レターデーション上昇剤の種類の欄に記載されている「板状」とは、下記に記載の板状化合物を意味し、「棒状」とは、下記に記載の棒状化合物を意味する。

※【0138】

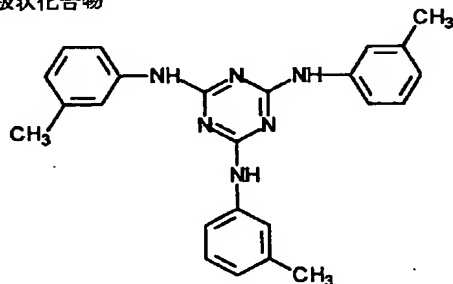
【化11】

【0137】

30

【化10】

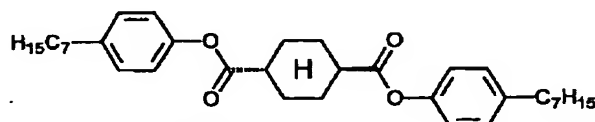
板状化合物



棒状化合物

40

※



【0139】セルロースアセテート溶液474質量部に、レターデーション上昇剤溶液25質量部を混合し、十分に攪拌してドープを調製した。なお、ドープにお

50

るレターデーション上昇剤の添加量(セルロースアセテートに対するレターデーション上昇剤の量、質量%)は、表1の「添加量」の欄に記載した。また、ドープの

水分含有量(%)を、表1に記載した。

【0140】(2) ポリカーボネート(PC)系ドープの調製

ポリカーボネート樹脂(2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンポリカーボネート: 粘度平均分子量=28000)を、ジクロロメタンに18質量%含まれるように溶解した。これに表1に記載のレターデーション上昇剤を添加してポリカーボネート溶液(ドープ)を得た。

【0141】(3) 流延

得られたドープを、バンド流延機を用いて流延して流延膜を形成した。バンド流延機は、ケーシング内に入れて密封した。ケーシングに給気口と排気口を設置して互いに接続した。吸気口と排気口の間に送風機を設置して、ケーシング内の雰囲気循環させた。この送風機により、風量比(1分間に循環させる風量/ケーシングの容積)を調節した。また、ケーシング内における有機溶媒のガス濃度は、この循環系の内部に設置したコンデンサーにより調節した。ドープを流延した時の風量比およびガス濃度を表1に記載した。

【0142】(4) 乾燥

流延膜の残留溶媒量が、表1に記載の値となったところ\*

表1

	ドープ処方					風量 比*	有機 溶媒 ガス 濃度 %	剥取り 時の残 留溶媒 量 %	乾燥			光学補償シートの評価		レターデ ション上 昇剤存在 比**	Rth nm	Re nm
	レターデーション 上昇剤 種類	おリマー 種類	水 分 含有 量 %	許化 度 %	温度 ℃				時間 分	乾燥 率 %	Δ M(X) or Δ M(O) メタノール 抽出量 %	エーテル 法 %				
本発明-1	板状	5.0	TAC	60.5	0.1	2	20	30	130	3	28	0.6	0.1	1.2	200	40
本発明-2	板状	5.0	TAC	60.5	0.1	2	20	30	130	3	0	1.2	0.2	1.8	120	20
本発明-3	板状	5.0	TAC	60.5	0.1	2	20	30	130	3	20	0.7	0.1	1.4	180	36
本発明-4	板状	5.0	TAC	60.5	0.1	2	20	30	130	3	33	0.8	0.1	1.4	220	60
本発明-5	板状	15	TAC	61.5	0.1	2	20	50	80	10	38	1.4	0.2	1.6	400	70
本発明-6	板状	8.5	TAC	61.0	0.1	2	20	40	100	6	33	0.8	0.1	1.1	300	35
本発明-7	板状	2.5	TAC	59.5	0.1	2	20	20	150	2	20	0.4	0.1	1.0	120	33
本発明-8	板状	0.5	TAC	59	0.1	2	20	10	180	1	11	0.3	0.1	0.9	70	30
本発明-9	板状	5.0	TAC	60.5	1.8	2	20	30	130	3	28	4.7	0.3	1.8	180	38
本発明-10	板状	5.0	TAC	60.5	1.1	2	20	30	130	3	28	2.5	0.2	1.6	190	43
本発明-11	板状	5.0	TAC	60.5	0.5	2	20	30	130	3	28	1.5	0.2	1.3	210	47
本発明-12	板状	5.0	TAC	60.5	0.1	0.2	2	30	130	3	28	3.6	0.3	2.0	220	50
本発明-13	板状	5.0	TAC	60.5	0.1	4	10	30	130	3	28	0.7	0.1	0.9	200	45
本発明-14	板状	5.0	TAC	60.5	0.1	9	40	30	130	3	28	0.0	0	0.7	205	43
本発明-15	棒状	5.0	TAC	60.5	0.1	2	20	30	130	3	28	1.2	0.1	1.2	250	42
本発明-16	板状	5.0	PC	—	0.1	2	20	30	130	3	28	2.6	0.2	1.2	350	70
比較例-1	板状	5.0	TAC	60.5	2.6	12	0.5	60	130	3	28	6.9	0.4	0.3	200	40
比較例-2	板状	5.0	TAC	60.5	2.6	0.02	48	60	130	15	28	6.4	0.4	2.8	190	28

\*風量比: 1分間に循環させる送風量/流延機ケーシング容積

\*\*レターデーション上昇剤存在比: Film表面と、表面から20μmの位置での芳香族化合物(レターデーション上昇剤)の存在比

【0144】(5) 評価

作製した光学補償シートを評価した。評価結果を表1に示す。レターデーション上昇剤のフィルム表面への析出の評価については、下記のエーテル法についても実施した。エーテル法は、メタノール法よりもレターデーション上昇剤の析出量が少なく、光学補償シートの接着性の加速試験としては緩い評価法である。エーテル法では、実施例と比較例の評価結果の差が小さいが、メタノール法で評価することにより、レターデーション上昇剤の表

面で、バンドから流延膜を剥ぎ取った。この流延膜をチャックで把持しながら、表1に記載の乾燥条件(乾燥温度、乾燥時間)で乾燥した。この時チャックを、流延膜の拡幅率が表1に記載の値となるよう横方向に拡幅した。次いで流延膜をチャックで把持したまま、先の乾燥温度〜先の乾燥温度より30℃低い温度に流延膜の温度を保ちつつ、拡幅率を0〜10%小さくすることにより、幅方向の弛緩処理を行った。この処理により、製造される光学補償シートにおける、Re、Rthレターデーションのシート幅方向の変動を抑えることができる。次いで流延膜を150℃の乾燥ゾーンをロールにより搬送し、残留溶媒を1.5%以下としてポリマーフィルム(光学補償シート)を形成した。そして、フィルムの両端にナーリング加工を施して3000mの長さを巻き取った。巻取り時のフィルムの幅は、1.5mであった。また、作製したフィルムの厚みは、本発明1〜4、15、16、比較例1および2が110μm、本発明5〜9が70μm、本発明10〜14が140μmであった。

20 【0143】

【表1】

面における存在量のわずかな差を評価できることがわかる。従って、メタノール法は、液晶表示装置を長時間使用後の光学補償シートの接着性を評価する好ましい加速試験方法であることがわかる。

【0145】※エーテル法

①光学補償シートを5cm角に切り出し、温度25℃、相対湿度60%の環境において3時間以上調湿する。  
②直径3cm、高さ5cmのガラス瓶に、ジエチルエーテルを、液面高さが5mmになるように入れた後に蓋を

する。そして瓶を振ってジエチルエーテルを十分攪拌し、瓶内の蒸気を充満させる。

③ガラス瓶の蓋をあけ、光学補償シートの片面を瓶の口の上に置き、この上に5cm角のガラス板を置き、さらに50gの荷重を置く。これを温度25℃の環境に置いて20分間放置してエーテル蒸気に接触させる。

④サンプルフィルムをガラス瓶から取り外し、直ちにヘーズ測定する。この値と、エーテル蒸気に接触させる前のサンプルフィルムのヘーズとの差を求める。フィルム両面でこの測定を行い、大きい方の値を抽出し指数（フィルム表面におけるレターデーション上昇剤の存在量の変化の程度を評価する指数）とする。

#### 【0146】2. 偏光板の作製

作製した光学補償シートを、下記の方法（塗布方式）により酸化处理した。

（1）酸液液：1. 5規定のKOH溶液（イソプロパノール：プロピレングリコール：水＝75：13：12（体積比））を、ワイヤーバーを用い、60℃に加熱した光学補償シートに5ml/m<sup>2</sup>塗布する。

（2）塗布から10秒後に、光学補償シートにワイヤーバーを用いて水を塗布することにより酸液液を水洗する。

（3）水洗後の光学補償シートを、80℃で乾燥する。

【0147】酸化处理をした光学補償シートの片側に、延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて作製した偏光膜を、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて貼り付けた。光学補償シートの屈折率の大きな方向（遅相軸）と偏光膜の長手方向（延伸方向）が平行になる様に貼り付けた。光学補償シートの遅相軸と、偏光膜の透過軸のなす角度は、0.5°であった。市販のセルローストリアセテートフィルム（フジタックTD80UF、富士写真フィルム（株）製）を酸化处理し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。このようにして偏光板を作製した。

#### 【0148】3. 垂直配向型液晶表示装置の作製

垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置（VL-1530S、富士通（株）製）に設けられている一対の偏光板および一対の光学補償シートを剥がし、代わりに作製した偏光板を、偏光板の光学補償シートが液晶セル側となるように、液晶セルの観察者側およびバックライト側に一枚ずつ粘着剤で貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸が上下方向に、そして、バックライト側の偏光板の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。

【0149】作製した液晶表示装置について、測定機（EZ-Contrast160D、ELDIM社製）を用いて上下左右でコントラスト比10：1が得られる最小の視野角を求めた。視野角の評価結果を、表2に示す。そして液晶表示装置を、温度60℃、相対湿度85%の環境下において100時間保管した後に分解し、偏光板、光学補償

シートの接着不良に起因する気泡状の浮き上がりの発生個数を目視で数えて接着性を評価した。評価結果を、表2に示す。

【0150】

【表2】

表2

	垂直配向型 液晶表示装置		TN型 液晶表示装置		ベント配向 液晶表示装置	
	最小 視野角 度	密着 不良 個	最小 視野角 度	密着 不良 個	最小 視野角 度	密着 不良 個
本発明-1	160	0	110	0	150	0
本発明-2	145	0	100	0	145	0
本発明-3	160	0	110	0	150	0
本発明-4	160	0	110	0	150	0
本発明-5	140	0	100	0	140	0
本発明-6	150	0	105	0	145	0
本発明-7	145	0	100	0	140	0
本発明-8	140	0	100	0	135	0
本発明-9	140	3	100	3	140	2
本発明-10	160	2	110	1	150	1
本発明-11	160	0	110	0	150	0
本発明-12	160	2	110	2	150	2
本発明-13	160	0	110	0	150	0
本発明-14	160	0	110	0	150	0
本発明-15	155	1	110	1	150	0
本発明-16	150	2	105	2	145	1
比較例-1	160	18	110	22	150	17
比較例-2	160	15	110	19	150	15

\*密着不良に起因する気泡状の浮き上

#### 【0151】4. TN型液晶表示装置の作製

TN型液晶セルを使用した液晶表示装置（6E-A3、シャープ（株）製）に設けられている一対の偏光板を剥がし、代わりに作製した偏光板を、光学補償シートが液晶セル側となるように、液晶セルの観察者側およびバックライト側に一枚ずつ粘着剤で貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸が上下方向に、そして、バックライト側の偏光板の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。垂直配向型液晶表示装置の場合と同様にして、視野角、接着不良を評価した。評価結果を、第2表に示す。

#### 【0152】5. 楕円偏光板の作製

酸化处理を行った光学補償シートの上に、下記の円盤状（液晶性）化合物41.01質量部、エチレンオキサイド変成トリメチロールプロパントリアクリレート（V#360、大阪有機化学（株）製）4.06質量部、セルロースアセテートブチレート（CAB551-0.2、イーストマンケミカル社製）0.90質量部、セルロースアセテートブチレート（CAB531-1、イーストマンケミカル社製）0.23質量部、光重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）1.35質量部、増感剤（カヤキュアDET-X、日本化薬（株）製）0.45質量部を、102質量部のメチルエチルケトンに溶解した塗布液を、#3のワイヤーバーで塗布した。これを、130℃の恒温槽中で2分間加熱し、円盤状化合物を配向させた。次に、130℃で120W/cm<sup>2</sup>高圧水銀灯を用いて、250mJ/cm<sup>2</sup>のUV光を

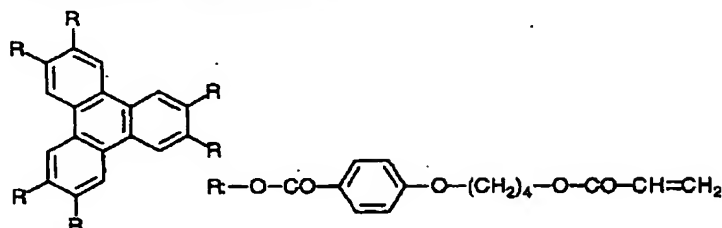
照射し円盤状化合物を重合させた。その後、室温まで放冷した。このようにして、光学異方性層を形成し、光学補償シートを作製した。この光学補償シートの光学異方性層のR<sub>e</sub>レターデーションは34nm、βは35度、\*

\* R<sub>e</sub>レターデーションは100nmであった。

【0153】

【化12】

# ディスコティック液晶性化合物



【0154】延伸したポリビニルアルコールフィルムに、ヨウ素を吸着させて偏光膜を作製した。作製した光学補償シートを、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の片側に貼り付けた。光学補償シートと偏光膜の長手方向が平行になる様に貼り付けた。光学補償シートの支持体であるポリマーフィルムの遅相軸と、偏光膜の透過軸とのなす角度は0.3°であった。市販のセルローストリアセテートフィルム（フジタックTD80U、富士写真フィルム（株）製）を、前述の方法で酸化处理し、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。このようにして偏光板を作製した。

【0155】6. ベンド配向液晶表示装置の作製

ITO電極付きのガラス基板に、ポリイミド膜を配向膜として設け、配向膜にラビング処理を行った。得られた※

※二枚のガラス基板をラビング方向が平行となる配置で向かい合わせ、セルギャップを6μmに設定した。セルギャップにΔnが0.1396の液晶性化合物（ZLI1132、メルク社製）を注入し、ベンド配向液晶セルを作製した。

20 【0156】ベンド配向セルを挟むように、作製した偏光板を二枚貼り付けた。偏光板の光学異方性層がセル基板に対面し、液晶セルのラビング方向とそれに対面する光学異方性層のラビング方向とが反平行となるように配置した。作製した液晶表示装置について、白表示電圧2V、黒表示電圧6Vを印加し、測定機（EZ-Contrast1600、ELDIM社製）を用いて上下左右でコントラスト比10:1が得られる最小の視野角を求めた。併せて、前記の液晶表示装置の場合と同様に、接着不良を評価した。これらの評価結果を表2に示す。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

テーマコード (参考)

// B29L 7:00

B29L 7:00

C08L 1:00

C08L 1:00

Fターム(参考) 2H049 BA02 BA06 BA26 BA27 BA42

BB03 BB33 BB43 BC01 BC22

2H091 FA08X FA08Z FA11X FA11Z

FB02 FC07 FD06 GA16 HA06

HA07 HA09 LA02 LA16

4F073 AA14 BA03 BA26 BA34 BB01

DA08 EA04 EA21 HA04

4F205 AG01 AH73 GA07 GB02 GC02

GC07 GN22 GN24